

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de Materiales**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio Mediante Espectroscopías Ópticas de Defectos  
Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona  
Estabilizados en Fase Cúbica con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Dorcas I. Torres Padilla**

Director

José Federico Llopis Pla

**Madrid, 2015**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE FÍSICA**  
**Departamento de Física de Materiales**



**Estudio Mediante Espectroscopías Ópticas de Defectos**  
**Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona**  
**Estabilizados en Fase Cúbica con  $Y_2O_3$  y CaO**

Memoria que presenta para optar al grado de Doctor

**Dorcas I. Torres Padilla**

Dirigida por

José Federico Llopis Pla

Madrid, 2015



“El momento oportuno llega cuando el deseo de cambiar tiene más fuerza que la inercia de seguir”  
Anónimo.

Dedico este trabajo a mis padres Rafael e Iris, a mis  
hermanas Nannette y Vanessa, a mi compañero  
Samuel y en especial a mi amado hijo Alfonso  
Darío, que por tantos años me ha acompañado en  
esta loca carrera que se llama vida. No olvides  
nunca, sin ti nada hubiese tenido sentido.



En primer lugar, agradezco a mi director de tesis el catedrático José F. Llopis Plá por ofrecerme la oportunidad de trabajar con su Grupo de Espectroscopia Óptica (GEO) en un tema tan interesante. También quiero hacer constar la paciencia, tesón y entusiasmo mostrado durante tantos años (... casi veinte).

A mis compañeros del grupo GEO, los profesores Santiago Expósito Paje y Miguel Ángel García García-Tuñón por su apoyo incondicional en todo momento especialmente con las medidas con el criostato.

Así mismo, extiendo mi agradecimiento al Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios con ellos y en particular a la Prof. Ana Cremades como siempre tan entrañable y cariñosa conmigo.

Quiero agradecer también al Dr. Ram Katiyar y al Dr. Gerardo Morell de la Universidad de Puerto Rico, Recinto de Río Piedras por sus valiosos consejos y permitirme realizar los estudios de espectroscopia óptica Raman en su laboratorio magníficamente dotado.

Mi agradecimiento a la Universidad Interamericana de Puerto Rico, Recinto de Bayamón y al Instituto de Cooperación Iberoamericana por las becas de estudio.

Finalmente, deseo agradecer el apoyo brindado por la *Dirección General de Investigación Ciencia y Tecnología* Proyectos PB97-0287 (España) y PB93-0428 (España), y por la fundación NSF Propuesta OSR-9452893 (USA).



“Nada ocurre porque sí. Todo en la vida es una sucesión de hechos que, bajo la lupa del análisis, responden perfectamente a causa y efecto” (R. Feynman)

## **ABSTRACT**

Photoluminescence, optical absorption and Raman spectra of thermos-chemically reduced and untreated Y- and Ca-stabilized cubic zirconia has been investigated. The method of moments and configurational coordinates has been applied to study the origins and mechanisms of the centers responsible for the luminescence. Results indicated the presence of several emission centers which can be associated with anion vacancies and was tentatively assign to intrinsic F centers and extrinsic F-type centers. The thermal reduced process results in a decrease in Raman activity in the acoustic mode region, a shift in the maximum of the excitation spectra and a decrease and change in the shape of the emission spectra. These variations can be related to a broad absorption band centered at ~365 nm. Results indicate that the main effect of the thermos-chemically reduction is a redistribution of the initial defects and a generation of a non-random arrangement of oxygen vacancies.



## INDICE

página

### PARTE I GENERALIDADES

#### Capítulo 1: Introducción General

1.1	Reseña Histórica	3
1.2	El Fenómeno de Luminiscencia	6
1.3	El Efecto Raman	10
1.4	Motivación y Antecedentes	14
1.5	Objetivos	16
1.6	Estructura de la Tesis	17
1.7	Bibliografía	19

#### Capítulo 2: Características Generales de $\text{ZrO}_2$ y sus Sistemas con otros Óxidos

2.1	Estructura Cristalina y Principales Fases Polimórficas de Circona Pura	21
2.1.1	Circona Monoclínica	
2.1.2	Circona Tetragonal	
2.1.3	Circona Cúbica	
2.2	Composiciones Binarias de Interés del $\text{ZrO}_2$	28
2.2.1	Sistema $\text{CaO-ZrO}_2$	
2.2.2	Sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	
2.3	Muestras Utilizadas y su Preparación	35
2.3.1	Monocristales	
2.3.2	Muestras Cerámicas y en Polvo	
2.4	Bibliografía	37

### Capítulo 3: Técnicas Experimentales Utilizadas

3.1	Espectroscopia de Fluorescencia	41
3.1.1	Análisis de las Bandas de Luminiscencia por el Método de Momentos y Coordenadas Configuracionales	
3.2	Medidas de Absorción Óptica	58
3.2.1	Análisis de los Espectros de Absorción	
3.3	Espectroscopía Micro-Raman	62
3.4	Tratamiento de Termo-Reducción	64
3.5	Bibliografía	65

## PARTE II RESULTADOS

### Capítulo 4: Absorción Óptica Ultravioleta/Visible

4.1	Introducción	69
4.2	Monocristales de $\text{ZrO}_2$ - $\text{CaO}$ Tratados Térmicamente	71
4.2.1	Tratamientos de Reducción Isotérmicos Acumulativos para $\text{CaSZ}$	
4.2.2	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para $\text{CaSZ}$	
4.3	Monocristales de $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ Tratados Térmicamente	83
4.3.1	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para $\text{YSZ}$	
4.3.2	Tratamientos de Reducción Isócronos para $\text{YSZ}$	
4.4	Comparación entre $\text{YSZ}$ y $\text{CaSZ}$	108
4.5	Discusión de Resultados	110
4.6	Bibliografía	116

## **Capítulo 5: Método de Momentos y su Aplicación a las Bandas de Luminiscencia**

5.1	Introducción	119
5.2	Características Principales de las Bandas de Luminiscencia	120
5.2.1	Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	
5.2.2	Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	
5.2.3	Conclusiones	
5.3	Aplicación del Método de Momentos a las Bandas de Luminiscencia	142
5.3.1	Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	
5.3.2	Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	
5.3.3	Conclusiones	
5.4	Método de Momentos en Muestras Termo-Reducidas	157
5.4.1	Tratamientos de Reducción Isotérmicos Acumulativos para CaSZ	
5.4.2	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para CaSZ	
5.4.3	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para YSZ	
5.4.4	Tratamientos de Reducción Isócronos para YSZ	
5.4.5	Conclusiones	
5.5	Discusión de Resultados	210
5.6	Bibliografía	211

## **Capítulo 6: Evolución de la Intensidad Luminiscente con la Temperatura**

6.1	Introducción	215
6.2	Extinción Térmica en Muestras de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	216

6.2.1	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para CaSZ	
6.3	Extinción Térmica en Muestras de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	226
6.3.1	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para YSZ	
6.3.2	Tratamientos de Reducción Isócronos No-acumulativos para YSZ	
6.4	Discusión de Resultados	247
6.5	Bibliografía	253

## **Capítulo 7: Estudio de Bandas Raman**

7.1	Introducción	255
7.2	Características Principales de las Bandas Raman	256
7.2.1	Muestras Cerámicas y Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	
7.2.2	Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	
7.3	Efectos de la Termo-Reducción en las Bandas Raman	267
7.3.1	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para YSZ	
7.3.2	Tratamientos de Reducción Isócronos No-acumulativos para YSZ	
7.3.3	Tratamientos de Reducción Acumulativos para CaSZ	
7.3.4	Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para CaSZ	
7.4	Discusión de Resultados	282
7.5	Bibliografía	285

## **PARTE III CONCLUSIONES**

## **BIBLIOGRAFÍA GENERAL**



“En todo viaje por largo que sea siempre se empieza por un primer paso” (Lao Tse)

## **PARTE     I            GENERALIDADES**



“Pensamos en generalidades pero vivimos en detalles” (A. N. Whitehead)

# *Capítulo 1*

## *Introducción General*

### **1.1 Reseña Histórica**

El óxido de circonio  $\text{ZrO}_2$  (también denominado brevemente como circona) se encuentra distribuido heterogéneamente y en pequeñas concentraciones en la corteza terrestre, de hecho los minerales ricos en este óxido son relativamente escasos. Esto significa que aunque su presencia en la corteza terrestre no es muy abundante, no se puede decir que se trate de una sustancia exótica o rara, ya que representa entre un 0,02% y un 0,03% de la misma (Green, Hannink, & Swain, 1984).

La principal fuente natural del  $\text{ZrO}_2$  es un mineral conocido con el nombre de Badeleyita, este mineral fue descubierto en Brasil por Hussak en el año 1892 (Green, Hannink, & Swain, 1984). La Badeleyita contiene entre un 80 a un 90% de  $\text{ZrO}_2$  junto con otros óxidos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}_3$ , etc., considerados como impurezas. La otra fuente principal del  $\text{ZrO}_2$  es el silicato de circonio  $\text{ZrSiO}_4$ , también conocido con el nombre de circón. Este mineral aparece en yacimientos tan alejados entre si como la India, Australia y Estados Unidos (Green, Hannink, & Swain, 1984). Los cristales de circón tienen un alto índice de



refracción lo que les hace muy apreciados como gemas ya que se pueden tallar imitando al diamante y además presentan vívidos colores semejantes al topacio. Sin embargo, algunos de sus inconvenientes más destacados son la falta de resistencia a la limpieza en baño de ultrasonido y que con el calor pueden cambiar de color.

En los primeros estudios de difracción de rayos-X del  $\text{ZrO}_2$  en el año 1929 se pudo identificar la estructura cristalina de la circona pura a temperatura ambiente como monoclinica (Ruff & Ebert, 1929). Asimismo, se investigaron las transiciones de fase que experimenta al aumentar la temperatura por encima de los  $1000^\circ\text{C}$ , primero a tetragonal y después a cúbica. La apreciable variación en volumen asociada con estas transformaciones provoca la creación de grietas en las cerámicas sinterizadas (especialmente durante la etapa de enfriamiento). Esto hace imposible el uso de la circona como material cerámico estructural en muchas aplicaciones. Investigaciones posteriores descubren que al añadir ciertos óxidos metálicos, tales como  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , se lograba estabilizar la fase cúbica a temperatura ambiente, eliminando por tanto la transformación destructiva proveniente del cambio de volumen (Ruff, Ebert, & and Brown, 1929) (Gribkovskii & Stepanov, 1968). A esta familia de materiales cerámicos se les conoce como circonas estabilizadas en fase cúbica (CSZ “Cubic Stabilized Zirconias”) o totalmente estabilizadas (FSZ “Full Stabilized Zirconias”).

En estudios posteriores se encontró que si se añadía una cantidad de óxido estabilizante inferior a la necesaria para una completa estabilización de la circona, es posible producir cerámicas formadas por una mezcla de las fases cúbica y monoclinica (o tetragonal); esta nueva familia de cerámicas se las llamó circonas parcialmente estabilizadas (PSZ “Partial Stabilized Zirconias”). Este material bifásico presenta una excelente resistencia mecánica y una gran tenacidad. Estudios experimentales demostraron que la presencia de tensiones mecánicas asociadas a una microgrieta puede provocar la transformación martensítica de la fase tetragonal a monoclinica absorbiendo parte de la energía de fractura e inducir un campo de tensiones de compresión sobre la grieta que

frena su crecimiento, produciendo por tanto un aumento de resistencia y tenacidad de la cerámica (Duwez, Odell, & Brown, 1952) (Garvie, Hannink, & Pascoe, 1975).

Las cerámicas de zircona en su estado estabilizado (PSZ o CSZ) además de contar con propiedades mecánicas y refractarias sobresalientes, presentan un conjunto de propiedades eléctricas, ópticas y térmicas de gran interés. Entre sus aplicaciones podemos mencionar varias, como la de barrera térmica en motores de combustión de alta eficiencia, implantes biológicos, deoxidación de hierros, celdas de combustible y sensores de oxígeno de alta temperatura, entre otros. Estas últimas aplicaciones como sensores se basan en la conductividad iónica, proveniente de su capacidad de transportar iones de oxígeno, importante también para muchas otras aplicaciones electroquímicas. Por otro lado, las propiedades ópticas de los monocristales FSZ son de especial interés debido a su alto índice de refracción. El hecho de que se pueden crecer grandes monocristales permite utilizarlos en la bisutería como sustituto del diamante y, con un dopado adecuado, su uso potencial como láseres sintonizables.

Todas las propiedades de la zircona estabilizada están íntimamente relacionadas con la estructura del cristal, en especial su micro estructura, la fase y la distribución de defectos. Por esta razón, han sido ampliamente utilizadas una gran variedad de técnicas tales como difracción de rayos-X, microscopía electrónica, conductividad eléctrica, entre otras. Sin embargo, a pesar de que se han llevado a cabo estudios detallados de las propiedades mecánicas de estos materiales, no se ha realizado una investigación tan minuciosa relacionada con sus propiedades ópticas y en particular con las de luminiscencia.

La luminiscencia, en general, permite obtener información sobre los niveles electrónicos de energía de los centros implicados, que en el caso de la zircona estabilizada, se piensa que están relacionados con los defectos formados por las vacantes de oxígeno al estabilizar el material. Por lo tanto, los estudios de fotoluminiscencia, técnica principal utilizada en esta investigación, aportan información valiosa en la caracterización de estos materiales cerámicos.

## 1.2 El fenómeno de Luminiscencia

A pesar de que la luminiscencia como tal es conocida desde hace mucho tiempo, no fue sino hasta mediados del siglo XIX que fue objeto de estudio sistemático. Históricamente, la primera ley de luminiscencia fue formulada por Stokes en 1852. Stokes establece que la longitud de onda correspondiente al máximo de intensidad de la luminiscencia emitida es siempre mayor que la longitud de onda del máximo de radiación de la excitación (Marfunin, 1979), fenómeno conocido como el corrimiento o desplazamiento de Stokes. Aproximadamente al mismo tiempo, Becquerel estableció los fundamentos para la investigación experimental del espectro de emisión de luz, la eficiencia de la excitación y la duración de la luminiscencia. En 1889 Wiedemann introdujo el término “luminiscencia” y dio la primera definición de este fenómeno, aunque con ciertas limitaciones, como *“el exceso de emisión sobre y por debajo de la emisión térmica de fondo”*. Todo intento de dar una explicación teórica de las propiedades de la luminiscencia basada en teorías clásicas fue inevitablemente una tentativa fallida. Solo con el advenimiento de la mecánica cuántica y la electrodinámica cuántica se hizo disponible una base real para llegar a comprender y describir cuantitativamente los distintos aspectos de la luminiscencia (Marfunin, 1979).

En términos fenomenológicos podemos definir la luminiscencia como la emisión de radiación electromagnética distinta a la obtenida por aumento de la temperatura y cuya duración es mayor de  $10^{-10}$  segundos. Una propiedad única de la luminiscencia es la transformación de diversas clases de energía, tales como óptica, nuclear, eléctrica, mecánica y química, en emisión de luz. Por lo tanto, el fenómeno de la luminiscencia se clasifica en diferentes tipos dependiendo del método de excitación (Marfunin, 1979) (Martínez, Jiménez, Domínguez, & Marquéz, 1991):

- **Excitación por irradiación**

- a. Irradiación Electromagnética

- Fotoluminiscencia (Excitación con radiación UV o visible)

Roengenoluminiscencia (Excitación con rayos X)

Radioluminiscencia (Excitación con rayos gamma)

b. Irradiación Corpuscular

Catodoluminiscencia (Bombardeo con electrones)

Bombardeo con protones

Bombardeo con neutrones

c. Cuando electrones y/o huecos son atrapados durante la irradiación y posteriormente son liberados del centro de captura mediante calentamiento, permitiendo que entonces se des-exciten mediante una vía radiativa hablamos del fenómeno de Termoluminiscencia.

- **Excitación por la imposición de un campo eléctrico**

- a. Electroluminiscencia

- **Excitación por liberación de energía química en forma de luz**

- a. Quimioluminiscencia

- **Excitación debido a procesos biológicos**

- a. Bioluminiscencia

- **Excitación por acciones mecánicas**

- a. Triboluminiscencia

Por otro lado, la emisión de luz tiene lugar durante un tiempo característico ( $\tau$ ) después de la absorción de la radiación y es este parámetro el que permite subdividir la fotoluminiscencia en:

- Fluorescencia: Liberación inmediata de la energía absorbida. Generalmente ocurre dentro del intervalo de tiempo de  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  segundos.
- Fosforescencia: Liberación tardía de la energía absorbida. Generalmente ocurre dentro del intervalo de tiempo de  $10^{-6}$ - $10^2$  segundos.

Una descripción completa de la luminiscencia requiere de varios conceptos fundamentales que resumiremos a continuación. En términos generales, el fenómeno de la luminiscencia se puede dividir en tres procesos elementales:

- Excitación (Absorción de energía)
- Emisión (Des-excitación mediante transiciones radiativas)
- Des-excitación mediante transiciones no-radiativas (proveniente de la interacción de los centros ópticamente activos con los átomos que lo rodean).

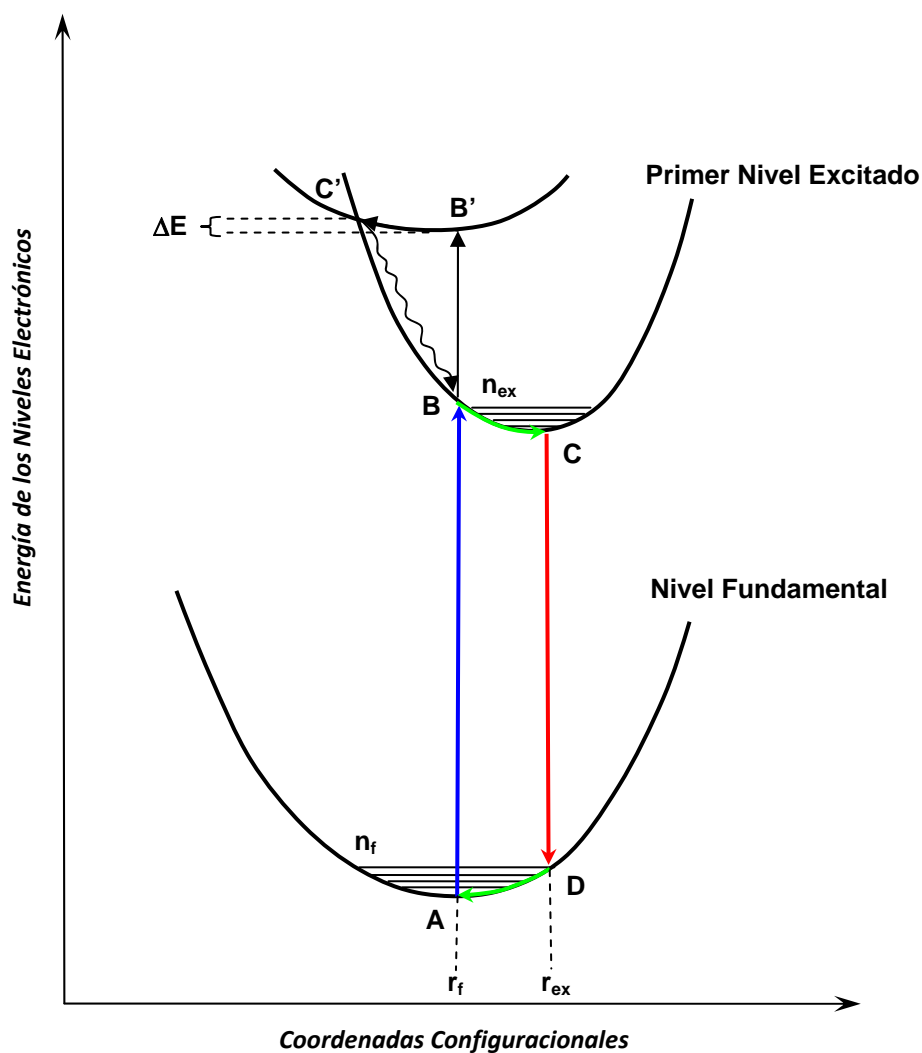
La teoría de bandas de energía (diagrama de niveles de energía) junto con la teoría de campo cristalino sirven de base teórica para describir estos mecanismos de luminiscencia. Sin embargo, se necesitan conceptos de la teoría de bandas de semiconductores para la interpretación de los tipos de luminiscencia que ocurren, no solo por una simple excitación de impurezas o iones principales del cristal, sino por su ionización interna, i. e., desprendimiento de un electrón, su entrada a la banda de conducción y transferencia a otros iones o defectos del cristal. Estas teorías permiten explicar la cinética del brillo cristalofósforo, el fenómeno de ionización, el proceso de formación de pares electrón-hueco y la foto-conducción.

Por otro lado, si la interacción del centro luminiscente y la red cristalina es fuerte (como ocurre normalmente para los iones de metales de transición, o para aquéllos del tipo  $Tl^+$ ,  $Pb^+$ , y centros-F) el diagrama de niveles de energía que definen el espectro de absorción y su posterior desexcitación no será suficiente para describir la luminiscencia. Se deben considerar por tanto, otros procesos como conversión interna de la energía y la relajación vibracional asociada con el corrimiento de Stokes. Por lo tanto, es conveniente cambiar la descripción del esquema de niveles del espectro de absorción, a un esquema de curvas configuracionales, en donde se introduce una coordenada que refleje las distancias promedios entre los centros en cada estado electrónico.

La Figura 1.1 representa un diagrama simplificado de niveles de energía del centro activador dentro del esquema de coordenadas configuracionales. La

secuencia de sucesos que conducen a la luminiscencia es determinada por el tiempo que dura cada proceso individual. En primer lugar, consideramos la excitación (absorción) que promueve al electrón del estado fundamental al primer estado electrónico excitado ( $A \rightarrow B$ ) con una transición de energía  $E_B - E_A$ .

El tiempo característico de una transición electrónica ( $\sim 10^{-13}$  segundos) es mucho menor que el tiempo de una vibración nuclear ( $\sim 10^{-6}$  segundos). Por lo tanto, se considera que el núcleo se mantiene estático (es lo que se conoce como aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer) y se representa la transición electrónica mediante una línea vertical (Principio de Franck-Condon).



**Figura 1.1 Diagrama de Niveles de Energía en Coordenadas Configuracionales**

El tiempo que el electrón se encuentra en el estado excitado, i.e., la vida media del nivel ( $>10^{-8}$  segundos), es suficiente como para que ocurra un desplazamiento del núcleo así como una transición vibracional ( $B \rightarrow C$ ). Finalmente, se produce una transición electrónica con emisión de energía  $E_C - E_D$  ( $C \rightarrow D$ ), seguida por otra disipación de fonones hasta alcanzar de nuevo el mínimo del estado fundamental ( $D \rightarrow A$ ).

Vemos en la Figura 1.1 que los mínimos no coinciden; esto es consecuencia del acoplamiento del centro luminiscente con la red cristalina (Desplazamiento de Stokes). Además, se muestran los niveles vibracionales para el primer y segundo estado electrónico excitado (líneas horizontales  $n_f$  y  $n_{ex}$ ). Al aumentar la temperatura la probabilidad de las transiciones no-radiativas ( $A \rightarrow B' \rightarrow C' \rightarrow B$ ) crece, lo que implica una disminución en la intensidad de la emisión.

Según se ha expuesto anteriormente, el sistema vuelve al equilibrio a través de procesos de recombinación tanto de carácter radiativo como no-radiativo. La intensidad de la luminiscencia y su dependencia con el nivel de foto-excitación y temperatura está directamente relacionada con el proceso de recombinación dominante. Esto implica que para completar la descripción de la luminiscencia se requiere, además de los conceptos sobre niveles de energía y curvas configuracionales mencionados, estudiar su dependencia con la temperatura y resolución temporal. De esta manera, se obtiene, entre otras cosas, una importante característica de los estados excitados, como es la vida media de la luminiscencia.

### 1.3 El Efecto Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman (*Raman scattering*), fue descrito por Sir C. V. Raman en el año 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Raman descubrió que la longitud de onda de

una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la longitud de onda del haz incidente; y que estas variaciones o desplazamientos (*scattering*) dependen de la estructura química de las moléculas responsables (Anderson, 1971). Así pues, la espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución espectral que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto ya sea orgánico como inorgánico permitiendo su identificación.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz potente de luz monocromática. Pueden distinguirse los siguientes casos:

- Dispersión elástica de los fotones incidentes conocida como dispersión Rayleigh

En este caso, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Se dice entonces que los fotones chocaron elásticamente ya que ni el fotón ni la muestra sufren variaciones en su estado energético; dicho en otras palabras, la frecuencia del fotón dispersado coincide con la de la fuente de excitación,  $\nu_0$ .

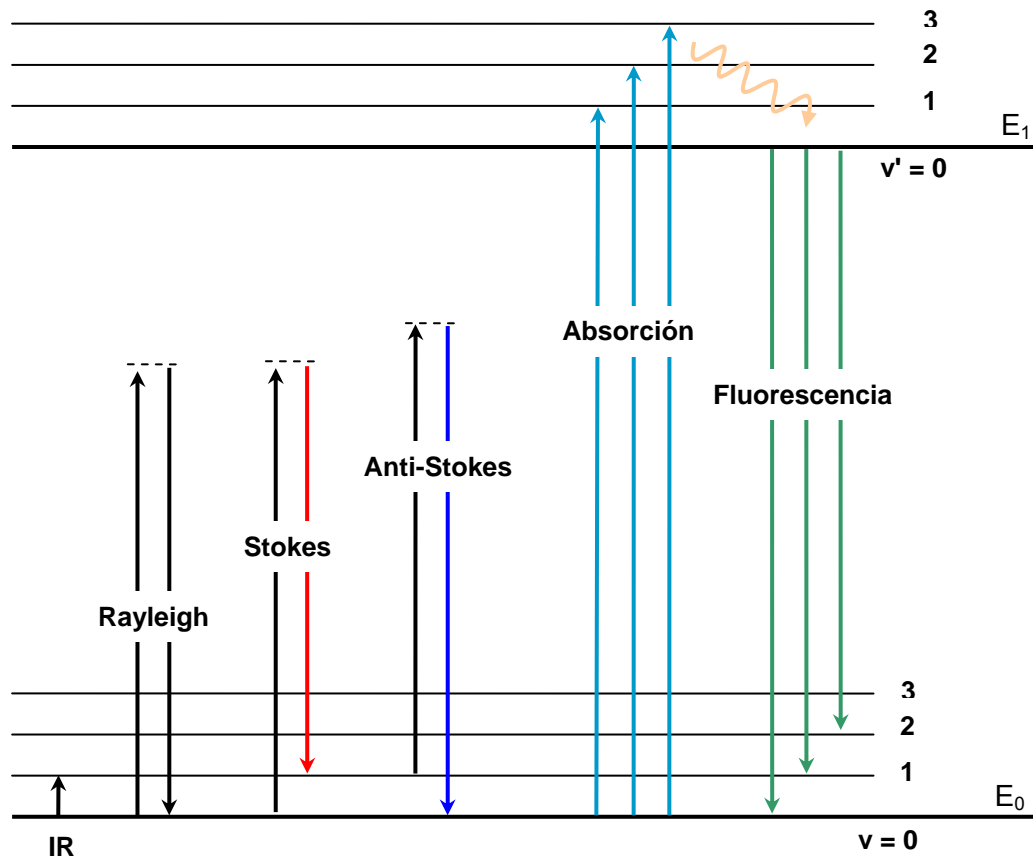
- Dispersión inelástica de los fotones incidentes

Este es el caso cuando tan sólo una pequeña fracción de la luz dispersada (aproximadamente 1 de cada  $10^7$  fotones) presenta un cambio en la frecuencia, como resultado de la interacción de la luz con la muestra. Se dice entonces que los fotones chocan inelásticamente ya que se produce una transferencia de energía entre la muestra y el fotón. La luz incidente interactúa con la nube electrónica de los enlaces del átomo o molécula, produciendo un cambio en la polarizabilidad, o deformación en la nube electrónica, con respecto a las coordenadas vibracionales (Anderson, 1971).



### ➤ Dispersión Raman Stokes

El fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente,  $\nu_0 - \nu_R$ . El centro (la molécula o átomo) es excitado desde el estado fundamental hacia un estado virtual (estado de energía no permitido) y se relaja hacia un estado excitado vibracional mayor al que tenía inicialmente, dando lugar a la dispersión Raman Stokes (ver Figura 1.2). El fotón resultante genera una línea espectral hacia el lado rojo del espectro incidente (mayores longitudes de onda).



**Figura 1.2 Comparación de los niveles de energía para Raman, Absorción y Fluorescencia**

Este fenómeno es semejante al desplazamiento de Stokes que se observa en fluorescencia, por este motivo, los desplazamientos Raman negativos se denominan “desplazamiento de Stokes”. Sin embargo conviene señalar, que los espectros Raman y los espectros de fluorescencia se producen a partir de procesos esencialmente distintos.

➤ Dispersión Raman anti-Stokes

El fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente,  $\nu_0 + \nu_R$ . El centro (la molécula o átomo) inicialmente no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía (ver Figura 1.2). Después del choque pasa a un estado virtual y se relaja hacia el estado fundamental de vibración, dando lugar a la dispersión Raman anti-Stokes. El fotón dispersado genera una línea espectral hacia la zona azul del espectro (es decir, hacia menores longitudes de onda que la del haz incidente).

El valor absoluto de estas diferencias en energía no depende del proceso (Stokes o anti-Stokes), sólo de la diferencia entre los niveles de energía vibracionales. Por lo tanto, se puede decir que el espectro Raman es simétrico con respecto a la banda de Rayleigh. Cada material tendrá un conjunto de valores  $\nu_R$  característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

Las intensidades Raman, por lo general, son directamente proporcionales a la concentración de especies activas. Desde este punto de vista, la espectroscopia Raman se parece más a la fluorescencia que a la absorción, en donde la relación entre la intensidad y la concentración es logarítmica.

## 1.4 Motivación y Antecedentes

El proceso de estabilización de la circonita en fase cúbica (CSZ) se realiza mediante la sustitución parcial de los iones  $Zr^{4+}$  por los iones  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  o los iones  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,... apareciendo una descompensación de la carga eléctrica. Estos iones añadidos ajustan la estructura cristalina introduciendo vacantes de oxígeno y alteran la estructura electrónica para preservar la neutralidad de la carga del cristal. Muchas de las excelentes propiedades que presenta la circonita estabilizada están controladas en gran parte por las vacantes de oxígeno, por esta razón el estudio de este tipo de defecto es fundamental para muchas aplicaciones tecnológicas (Buchanan & Pope, 1983) (Paje & Llopis, 1996) (Petrik & Taylor, 1999).

Estudios de caracterización estructural han reportado que la circonita estabilizada está formada por dos subredes desordenadas dentro de la red de tipo fluorita. Los iones  $Zr^{4+}$  y los iones  $Y^{3+}$  (o  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) ocupan los vértices de la primera subred mientras que los iones  $O^{2+}$  ocupan los de la segunda junto con una alta proporción de vacantes de oxígeno distribuidas al azar. En consecuencia, se produce un gran número de relajaciones locales en la estructura relacionadas con el desplazamiento de iones de oxígeno y de cationes hacia las vacantes de oxígeno, lo que lleva a un desorden a corta distancia mientras que el orden a larga distancia permanece (Paje & Llopis, 1996).

Una de las aplicaciones tecnológicas más recientes de la circonita estabilizada, es su uso como recubrimiento de álabes en turbinas de gas y aeronáuticas debido a su excelente comportamiento como barrera térmica. Cabe resaltar que la búsqueda de materiales con una conductividad térmica mínima a altas temperaturas constituye un reto a la hora de mejorar el rendimiento de un motor. En este sentido, se ha encontrado que la conductividad térmica de monocristales de YSZ disminuye a medida que aumenta la concentración de  $Y_2O_3$  (Bisson, Fournier, Poulain, Lavigne, & Mével, 2000) (Fevre, Finel, &

Caudron, 2005). Sin embargo, para concentraciones mayores de 11.6 mol%  $Y_2O_3$  la conductividad sufre un leve aumento y hasta ahora no se ha podido ofrecer una explicación al respecto. El orden local alrededor de los cationes y de las vacantes generadas constituye, al parecer, una información fundamental para entender el mecanismo de la estabilización y de esta manera obtener materiales con características superiores.

En investigaciones previas, se da una posible conexión entre la luminiscencia intrínseca y complejos formados por vacantes de oxígeno (tipo-F) con un carácter no-exponencial en la caída de la luminiscencia (Paje & Llopis, 1996) (Llopis, 1990). Sin embargo, los factores o mecanismos que controlan la luminiscencia no están todavía muy claros. Por otro lado, estudios anteriores reportan que la concentración y distribución de estas vacantes en las muestras estabilizadas se puede modificar mediante tratamientos de carácter químico-reductor (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) (Paiverneker, Petelin, Crowne, & Nagle, 1989). Bajo estas circunstancias los cristales estabilizados se colorean modificando sus propiedades ópticas y eléctricas. Las variaciones observadas, tanto en tonalidad como en la intensidad del color, han sido relacionadas con la presencia de dos bandas anchas de absorción óptica, una en la zona ultravioleta (UV) y otra en la azul-verdosa del espectro visible. En ambos casos, el origen de estas bandas se ha atribuido a defectos asociados a vacantes de oxígeno, sin embargo, existe aún cierta controversia en la identificación precisa del defecto que la origina.

El motivo principal de este trabajo es obtener una mejor y más precisa información sobre la evolución de la coloración con los tratamientos termo-reductores en la circona, además de ofrecer una interpretación del origen de estas bandas, clarificando así aspectos importantes sobre la micro-estructura física de estos materiales.

## 1.5 Objetivos

En este trabajo de investigación se estudian las propiedades ópticas, y su evolución con tratamientos reductores, de cristales de circona totalmente estabilizados en fase cúbica (FSZ) con  $Y_2O_3$  y CaO.

Se pretende identificar el(los) centro(s) responsables de la luminiscencia, además de aquellos responsables de la banda de absorción surgida con los tratamientos termo-reductores. Así mismo, se busca establecer un esquema de las transiciones electrónicas de este(os) centro(s) utilizando el modelo de coordenadas configuracionales y el método de momentos. Los objetivos específicos se enumeran a continuación.

- Estudio de la banda de absorción surgida por la termo-reducción. Los espectros de transmitancia se utilizan para estudiar los cambios en el borde de absorción surgidos en las muestras FSZ debido a la coloración y su consecuente cambio en el ancho de banda prohibida de los cristales. De los espectros de transmitancia y reflectancia especular se obtienen el coeficiente de absorción y el índice de refracción, que se utilizarán para calcular la concentración de los centros de color generados y su posible identificación.
- Estudios de los espectros de fotoluminiscencia. Se utiliza el método de momentos para estudiar la evolución de la banda de emisión con la temperatura y la termo-reducción. Los resultados obtenidos, tales como la frecuencia de fonón media, el parámetro Huang-Rhys, el factor de acoplamiento, entre otros, se utilizan para investigar la cantidad, concentración e identificación del(los) tipo(s) de defecto(s) responsable(s) de la luminiscencia.

- Estudio de la estructura cristalina. La espectroscopia Raman, y su evolución con la temperatura, se utiliza para investigar los cambios estructurales en las muestras FSZ termo-reducidas, y establecer una correlación entre éstos cambios, los correspondientes en la luminiscencia y el(los) defecto(s) generado(s). Se utilizan muestras de polvo y cerámica con diferentes cantidades de óxido estabilizante como referencia.
- Esquema de transiciones electrónicas. Se estudia la disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para obtener la energía de extinción térmica. Estos resultados, junto con los obtenidos en los estudios anteriormente expuestos, nos permiten establecer un modelo de coordenadas configuracionales para las transiciones electrónicas del(los) centro(s) responsable(s) de la luminiscencia y la coloración por la termo-reducción.

## 1.6 Estructura de la Tesis

La tesis se ha dividido en tres partes:

Parte I: Generalidades

Parte II: Resultados y Discusión

Parte III: Conclusiones

La primera parte contiene tres capítulos, incluyendo el presente de introducción general. En el segundo capítulo se da una descripción detallada de los materiales, y en el tercer capítulo se presentan las técnicas utilizadas y los métodos de análisis.

La segunda parte, Resultados y Discusión, contiene cuatro capítulos. En el cuarto se presentan los datos de absorción óptica UV/VIS y en el capítulo quinto se analizan los espectros de fotoluminiscencia -emisión y excitación-

aplicando para su análisis el método de momentos. En el capítulo sexto se estudia la evolución de la intensidad luminiscente con la temperatura y se obtienen los parámetros de ajuste que describen la extinción térmica. Se estudia el acoplamiento electrón-red dentro del marco de referencia de las curvas configuracionales.

En el capítulo séptimo se analizan los espectros Raman en función del tratamiento termo-reductor con el fin de establecer posibles cambios estructurales en las muestras coloreadas. Además, se estudia la variación de la intensidad Raman con la temperatura para determinar el orden de la dispersión.

Finalmente se presenta en la Parte III las conclusiones del trabajo de investigación.

## 1.7 Bibliografía

Anderson, A. (1971). *The Raman Effect*. New York: Marcel Dekker, Inc.

Ben-Michael, R., Tannhauser, D. S., & Genossar, J. (1991). *Phys. Rev. B*, 43, 7395.

Bisson, J., Fournier, D., Poulain, M., Lavigne, O., & Mével, R. (2000). *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1993.

Buchanan, R. C., & Pope, S. (1983). *J. Electrochem. Soc.*, 130(4), 862.

Duwez, P., Odell, F., & Brown, F. H. (1952). *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 107.

Fevre, M., Finel, A., & Caudron, R. (2005). *Phys. Rev. B*, 72, 104117.

Garvie, R. C., Hannink, R. H., & Pascoe, R. T. (1975). *Nature (London)*, 258, 703.

Green, D. J., Hannink, R. H., & Swain, M. V. (1984). *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Ratón, Florida: CRC Press Inc.

Gribkovskii, B. I., & Stepanov, V. P. (1968). *Theory of Luminescence*. New York, London, Paris: Gordon and Breach Science Publishers.

Llopis, J. (1990). *Phys. Stat. Sol. (a)*, 119, 661.

Marfunin, A. S. (1979). *Spectroscopy, Luminiscence and Radiation Centers in Minerals*. Berlin Heidelberg, New York: Springer-Verlag.

Martínez, J., Jiménez, M., Domínguez, A., & Marquéz, R. (1991). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 30, 4.

Paiverneker, V. R., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 8555.

Paje, S. E., & Llopis, J. (1996). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, 442.

Petrik, N. G., & Taylor, D. P. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85(9), 6770.

Ruff, O., & Ebert, F. (1929). *Z. Anorg. Allg. chem.*, 180, 19.

Ruff, O., Ebert, F., & and Brown, F. H. (1929). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 180, 215.

Washman, E. D., Jiang, N., Frank, C. W., Mason, D. M., & Stevenson, D. A. (1990). *Appl. Phys. A*, 50, 545.





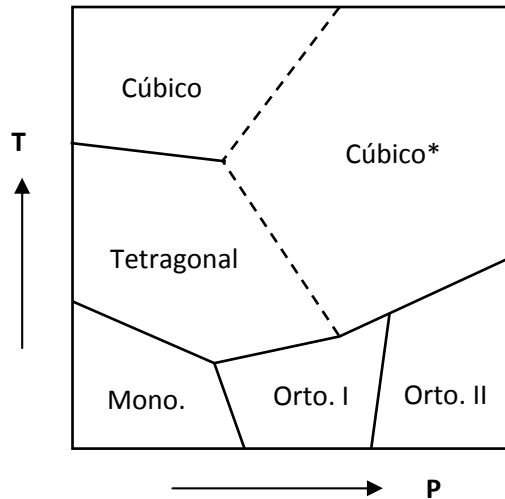
“Las generalidades intelectuales siempre son interesantes...” (O. Wilde)

## *Capítulo 2*

### *Características Generales de $\text{ZrO}_2$ y sus Sistemas con otros Óxidos*

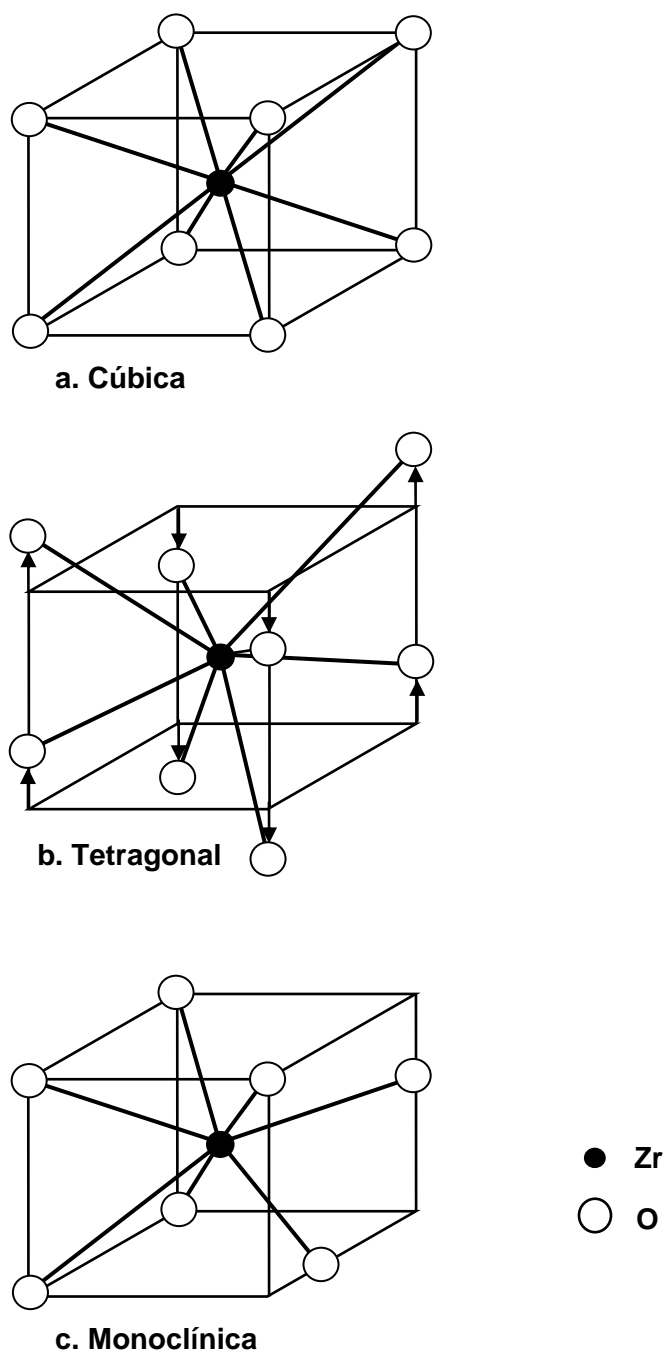
#### **2.1 Estructura Cristalina y Principales Fases Polimórficas de Circona Pura**

El óxido de circonio puro presenta varias formas polimórficas. La existencia de una forma estructural particular depende de que la energía libre de Gibbs sea mínima; por lo tanto, dependerá de la temperatura y la presión, y en menor medida de la estequiometría. A temperatura ambiente y presión normal, la circona tiene estructura monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), cambia a una estructura tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) al elevar la temperatura entre  $\sim 1440$  y  $2640$  K y a cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ) en el intervalo de temperaturas comprendido desde  $2640$  K hasta su punto de fusión ( $\sim 2950$  K). La Figura 2.1 muestra un diagrama esquemático de fase Presión-Temperatura para el  $\text{ZrO}_2$  puro (Green, Hannink, & Swain, Transformation Toughening of Ceramics, 1984) (Li, Chen, & Pender-Hann, 1993) (Yashima, Hirose, Katamo, & Suzuki, 1995). Hay que señalar que para altas presiones el  $\text{ZrO}_2$  puede aparecer, además, en fase ortorrómbica.



**FIG. 2.1** Diagrama esquemático P-T de  $ZrO_2$  (Li, Chen, & Pender-Hann, 1993).

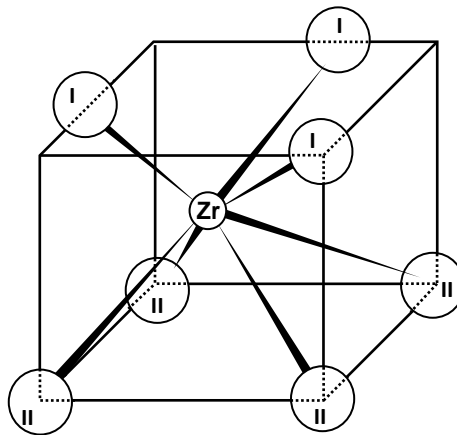
La fase cúbica,  $c\text{-}ZrO_2$ , tiene estructura fluorita mientras que las fases tetragonal y monoclínica se pueden considerar como versiones distorsionadas de esta misma estructura (ver Figura 2.2). Ambas transformaciones de fase, monoclínica-tetragonal y tetragonal-cúbica, son de naturaleza no-difusiva y de carácter martensítico. Estas transformaciones constituyen la base de numerosos estudios para mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales (aumento de la resistencia a la propagación de grietas) (Teufer, 1962). Sin embargo, la transformación tetragonal-monoclínica ha sido la más estudiada ya que tiene lugar a baja temperatura -próxima a temperatura ambiente-, de ahí su gran importancia industrial.



**FIG. 2.2 Principales fases polimórficas de  $\text{ZrO}_2$ .**

### 2.1.1 Circona Monoclínica

La estructura monoclínica del  $\text{ZrO}_2$  es, como ya se ha dicho anteriormente, una estructura de tipo fluorita distorsionada que pertenece al grupo espacial  $P2_1/c$  (McCullough & Trueblood, 1959) (Smith & Newkirk, 1965), cuya celda unidad contiene cuatro moléculas (ver figura 2.2.c). Una característica interesante de la estructura monoclínica, es que el ion  $\text{Zr}^{4+}$  tiene una coordinación de orden siete con la subred de aniones ( $\text{O}^{2-}$ ), en comparación con el orden ocho para la estructura de la fluorita. En la Figura 2.3 vemos la coordinación ideal del poliedro de circonio (McCullough & Trueblood, 1959). Según se observa en la figura, los oxígenos forman dos planos, uno por encima (Plano I) y otro por debajo (Plano II) de los átomos de Zr en el interior de un cubo. Podemos observar que los átomos  $\text{O}_{\text{II}}$  tienen coordinación tetraédrica, mientras que los  $\text{O}_{\text{I}}$  tienen coordinación triangular, mostrando una desviación considerable de la estructura fluorita. Hay que darse cuenta que las capas de oxígeno son paralelas al plano (100) y tienen un grosor de  $\sim a/2$ .



**FIG. 2.3 Poliedro de coordinación ideal para badeleyita** (McCullough & Trueblood, 1959).

Una segunda característica interesante es que la capa  $\text{O}_{\text{II}}$  tiene solo un grado de diferencia del ángulo tetraédrico ( $109.5^\circ$ ). La variación se debe a que la capa  $\text{O}_{\text{I}}$  se encuentra enlazada triangularmente, haciendo que los grupos  $[\text{ZrO}_7]$  se inclinen (Ruff, Ebert, & and Brown, 1929) (Duwez, Odell, & Brown, 1952) (Garvie, Hannink, & Pascoe, 1975). Considerando los modelos estructurales, se puede deducir que los átomos Zr están desplazados, de sus posiciones  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  de la estructura fluorita, hacia el grupo coordinado tetraédricamente, acortando la distancia  $\text{Zr-O}_{\text{I}}$  con respecto a las distancias  $\text{Zr-O}_{\text{II}}$  (McCullough & Trueblood, 1959) (Smith & Newkirk, 1965).

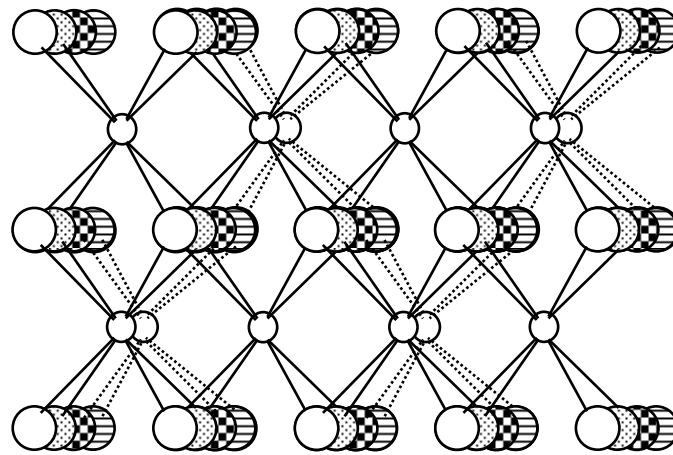
### 2.1.2 Circona Tetragonal

El aumento de la temperatura por encima de los 1440 K causa la transformación martensítica de la fase monoclinica a fase tetragonal. Esta transformación lleva asociada una variación del volumen del 3-5% lo que dificulta el uso de la circona como material cerámico estructural; sin embargo, desde el punto de vista tecnológico, permite un cierto control de la tenacidad de la cerámica, lo que ha dado lugar a toda una familia de cerámicas tenaces.

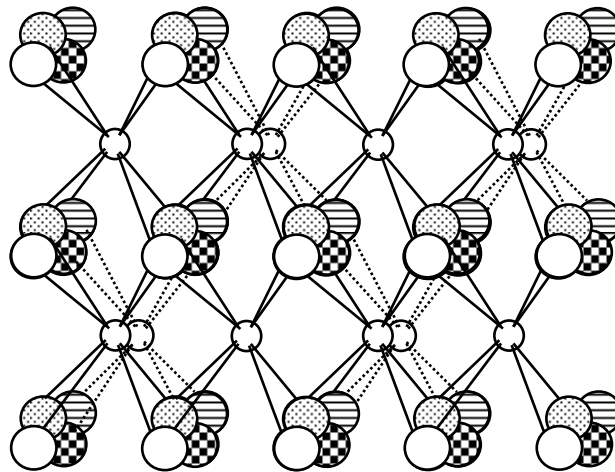
La estructura tetragonal pertenece al grupo espacial  $\text{P}_{42}/\text{nmc}$  conteniendo dos moléculas por celda unidad (Ruff & Ebert, 1929) (Teufer, 1962) (Frey, Boysen, & Vogt, 1990). La transformación monoclinica-tetragonal es reversible, pero está acompañada por un considerable fenómeno de histéresis con la temperatura. Durante esta transformación de carácter no-difusivo se producen desplazamientos atómicos, siendo el mayor el de los átomos de oxígeno  $\text{O}_{\text{I}}$  en la dirección  $[001]$  (ver Figura 2.2.b y 2.3).

El acontecimiento más significativo que ocurre durante la transformación, es el cambio de coordinación de siete a ocho en los iones  $\text{Zr}^{4+}$ . Según muestra la Figura 2.4, las posiciones de los iones de oxígeno producen una apariencia “despeinada” de las capas de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) de la fluorita distorsionada (Green,

Hannink, & Swain, Transformation Toughening of Ceramics, 1984) (Smith & Newkirk, 1965).



**(a) Fluorita tetragonalmente distorsionada**

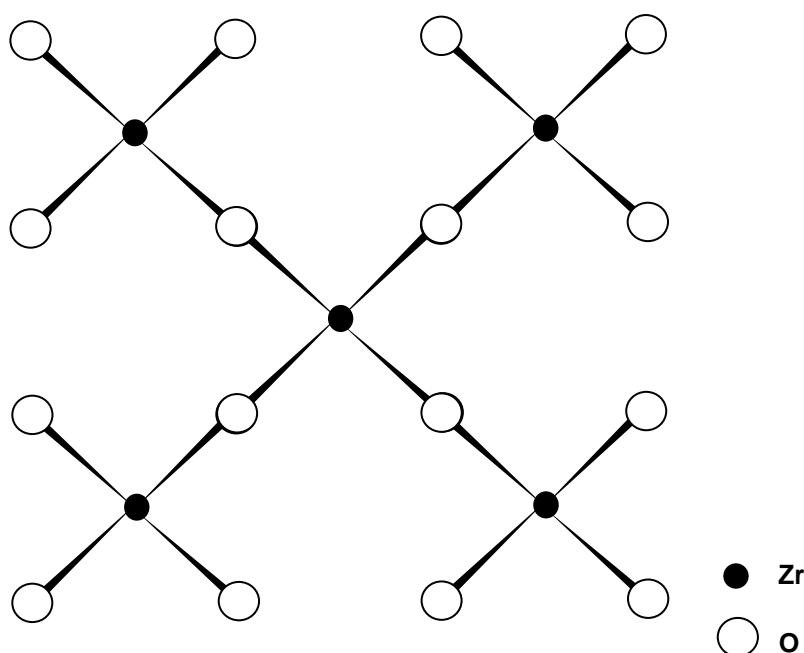


**(b) Estructura tetragonal de circonita**

**FIG 2.4 Estructura tetragonal de la circonita y su relación con la estructura de tipo fluorita (1).**

### 2.1.3 Circona Cúbica

Por encima de 2640 K la forma tetragonal de la circona se transforma a estructura cúbica de tipo fluorita perteneciente al grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  con una molécula por celda unitaria (Ver Fig. 2.2.a). Como resultado de esta transformación cada ión de  $\text{Zr}^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de circonio (ver Figura 2.5) (Smith & Newkirk, 1965).



**FIG. 2.5** Una capa del grupo  $[\text{ZrO}_8]$  en la estructura  $c\text{-ZrO}_2$  (Smith & Newkirk, 1965). El plano de proyección es el (100).

La existencia de  $c\text{-ZrO}_2$  pura estequiométrica ha sido discutida por varios investigadores y solamente la introducción de vacantes de oxígeno en la subred aniónica permite obtener una estructura estable de esta fase.



## 2.2 Composiciones Binarias de Interés del $\text{ZrO}_2$

Como se ha mencionado anteriormente, la fase cúbica de alta temperatura puede estabilizarse a temperatura ambiente añadiendo al polvo de partida algunos óxidos alcalinotérreos  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , o de tierras raras tales como  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_3$ , manteniendo estabilizada la fase -tetragonal o cúbica- eliminando así la transformación destructiva proveniente del cambio de volumen (Etsell & Flengas, 1970) (Ryskewitch, 1960).

El proceso de estabilización ocurre mediante la sustitución parcial de los átomos de  $\text{Zr}^{4+}$  por cationes de menor valencia ( $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$ ) creando vacantes de oxígeno para preservar la neutralidad de carga. Cada átomo de oxígeno perdido deja una vacante de anión y dos electrones, así que el cristal  $\text{ZrO}_{2-\gamma}$ , donde  $\gamma$  representa la deficiencia de oxígeno, contiene  $2\gamma$  electrones distribuidos entre los defectos. A medida que aumenta el contenido del óxido estabilizador, aumenta la concentración de defectos puntuales y sus interacciones, alterando las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas del material. Consecuentemente, se producen un gran número de relajaciones locales en la estructura, relacionadas con el desplazamiento de los aniones y cationes hacia las vacantes de oxígeno, lo que da lugar a un cierto desorden de corto alcance, mientras que el orden a largo alcance permanece (Green, Hannink, & Swain, Transformation Toughening of Ceramics, 1984) (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990).

Las muestras utilizadas principalmente en esta investigación son cristales totalmente estabilizados en fase cúbica (FSZ) con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  o bien con  $\text{CaO}$ . Como ya se ha mencionado, la estructura de estos monocristales (FSZ) es del tipo cúbica fluorita, donde los cationes (iones Zr y cationes dopantes) forman una subred FCC y los iones de oxígeno junto con las vacantes de oxígeno forman otra subred cúbica simple. Esta geometría dual de subredes nos conduce a considerar tres formas diferentes de interacciones intra-subred e inter-subred:

- Interacciones catión/catión en la subred catiónica:  
Zr-Zr, dopante-Zr, dopante-dopante

- Interacciones anión/anión en la subred aniónica:  
O-O, vacante-O, vacante-vacante

- Interacciones catión/anión entre subredes:  
Zr-O, dopante-O, vacante-Zr, vacante-dopante

Estas interacciones se pueden clasificar a su vez en dos tipos:

- Agrupación heterogénea de defectos (Asociación de especies distintas, como por ejemplo, Ca-vacante)
- Agrupación homogénea de defectos (Asociación de especies iguales)

Además, la agrupación dependerá de la separación de las capas, i. e., primeros-vecinos (*nearest-neighbor* NN), segundos-vecinos (*next-nearest-neighbor* NNN), etc. La interacción entre los defectos y sus tendencias a ordenarse al aumentar el contenido del estabilizante, se analizan considerando dos contribuciones básicas, la atracción (o repulsión) coulombiana y la energía elástica de la red.

Varios investigadores, utilizando dispersión de rayos-X y dispersión de neutrones, han propuesto que las vacantes se asocian preferentemente en pares a lo largo de las direcciones  $\langle 111 \rangle$  como tercer-vecino-más-cercano (3NN), formando aglomerados a altas concentraciones de dopante (Goff, Hayes, Hull, Hutchings, & Clausen, 1999) (Scott, 1977) (Stubican, Hellmann, & Ray, 1982) (Ray, Stubican, & Cox, 1980). Por otro lado, existe una gran cantidad de informes experimentales contradictorios donde se establece que las vacantes de oxígeno prefieren asociarse con cationes dopantes ( $\text{Y}^{3+}$ ) (Steel & Fender, 1974) (Roth, Wong, Goldman, Canova, Kao, & Dunn, 1986) (Tuilier, Dexpert-Ghys, Dexpert, & Lagarde, 1987) (Morikawa, y otros, 1988) (Li & Hafskjold, 1995)

mientras que otros establecen que prefieren asociarse con los cationes de la matriz ( $Zr^{4+}$ ) (Catlow, Chadwick, Greaves, & Moroney, 1986) (Cole, Catlow, & Dragun, 1990) (Shimojo, Okabe, Tachibana, Kobayashi, & Okazaki, 1992) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1994).

Muchas investigaciones teóricas, utilizando cálculos de Primeros-Principios (*First-Principles Calculations*), han intentado esclarecer cuales son las tendencias del ordenamiento de defectos intrínsecos mediante análisis de las preferencias energéticas de compuestos de circona con diferentes concentraciones de dopado (Bogicevic & Wolverton, 2001) (Bogicev, Wolverton, Crosbie, & Stechel, 2001) (Bogicevic & Wolverton, 2003) (Gennard, Corà, & Catlow, 1999) (Stapper, Bernasconi, Nicoloso, & Parrinello, 1999) (Ostanin, y otros, 2002). En particular, un análisis detallado realizado por Bogicevic et al (Bogicevic & Wolverton, 2001) (Bogicev, Wolverton, Crosbie, & Stechel, 2001) (Bogicevic & Wolverton, 2003) en muestras de YSZ y ScSZ indica que el ordenamiento de defectos está controlado principalmente por interacciones vacante-vacante, seguido por interacciones vacante-dopante, y las más débiles de todas, las interacciones dopante-dopante. Establecen que todas las tendencias de ordenamiento se pueden explicar en términos de un delicado balance competitivo entre la componente electrostática y la componente elástica, siendo el tamaño del ión dopante un parámetro crítico. Sus principales resultados son los siguientes:

- Interacción vacante-vacante. La contribución principal de la interacción vacante-vacante es del tipo electrostática repulsiva, sin embargo, existe una contribución menor de atracción elástica entre ellas. Por esta razón, el orden 3NN es preferido sobre el orden sexto-vecino-más-cercano (6NN) que representa una separación mayor, en buen acuerdo con los resultados experimentales hallados (Goff, Hayes, Hull, Hutchings, & Clausen, 1999) (Scott, 1977) (Stubican, Hellmann, & Ray, 1982) (Ray, Stubican, & Cox, 1980).

- Interacción vacante-dopante. Indican que existe una preferencia para la asociación vacante-Zr. Muchos trabajos experimentales y teóricos recientes apoyan este resultado (Goff, Hayes, Hull, Hutchings, & Clausen, 1999) (Catlow, Chadwick, Greaves, & Moroney, 1986) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993) (Bogicevic & Wolverton, 2001) (Bogicev, Wolverton, Crosbie, & Stechel, 2001) (Bogicevic & Wolverton, 2003) (Sakib Khan, Saiful Islam, & Bates, 1998) (Zacate, Minervini, Bradfield, Grimes, & Sikafus, 2000). Establecen que la contribución del componente elástico repulsivo de la interacción vacante-dopante supera la contribución electrostática, desfavoreciendo esta interacción. Mientras mayor sea el tamaño del ión dopante, más favorecida estará la interacción vacante-Zr. Por el contrario, si el tamaño del ión dopante es muy parecido a los iones de zirconio, no habrá una preferencia de las vacantes a asociarse ni con el dopante ( $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$ ) ni con la matriz ( $\text{Zr}^{4+}$ ).

Otro grupo de investigadores, Stapper et al (Stapper, Bernasconi, Nicoloso, & Parrinello, 1999), postula que sus cálculos les permiten identificar el patrón principal de relajación atómica en muestras de YSZ durante el proceso de estabilización, resultando que:

- El ión de itrio ocupa preferencialmente la posición de segundo-vecino (NNN) a la vacante de oxígeno.
- La desviación más grande de la simetría cúbica ideal es debida al desplazamiento de los átomos de oxígeno, que son primeros-vecinos (NN), hacia las vacantes. Este desplazamiento de los oxígenos se produce a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ .

No obstante al gran esfuerzo de investigación realizado hasta el momento, todavía existen aspectos importantes por dilucidar, especialmente sobre las tendencias hacia el ordenamiento e interacción de los defectos generados durante el proceso de estabilización. Hoy día se acepta en términos generales la

presencia de ciertos defectos tipo F con diferentes estados de carga y agregación; así por ejemplo:

- Centro-F. Vacante de oxígeno con dos electrones atrapados (vacante neutra) y el ión  $\text{Zr}^{4+}$  como primer-vecino (NN).
- Centro- $\text{F}^{2+}$  (o  $\text{F}^+$ ). Vacante de oxígeno sin electrones atrapados (o con un electrón atrapado) y el ión  $\text{Zr}^{4+}$  como primer-vecino (NN).
- Centro- $\text{F}_A$ . Vacante de oxígeno con dos electrones atrapados y el ión  $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$  como primer-vecino (NN).

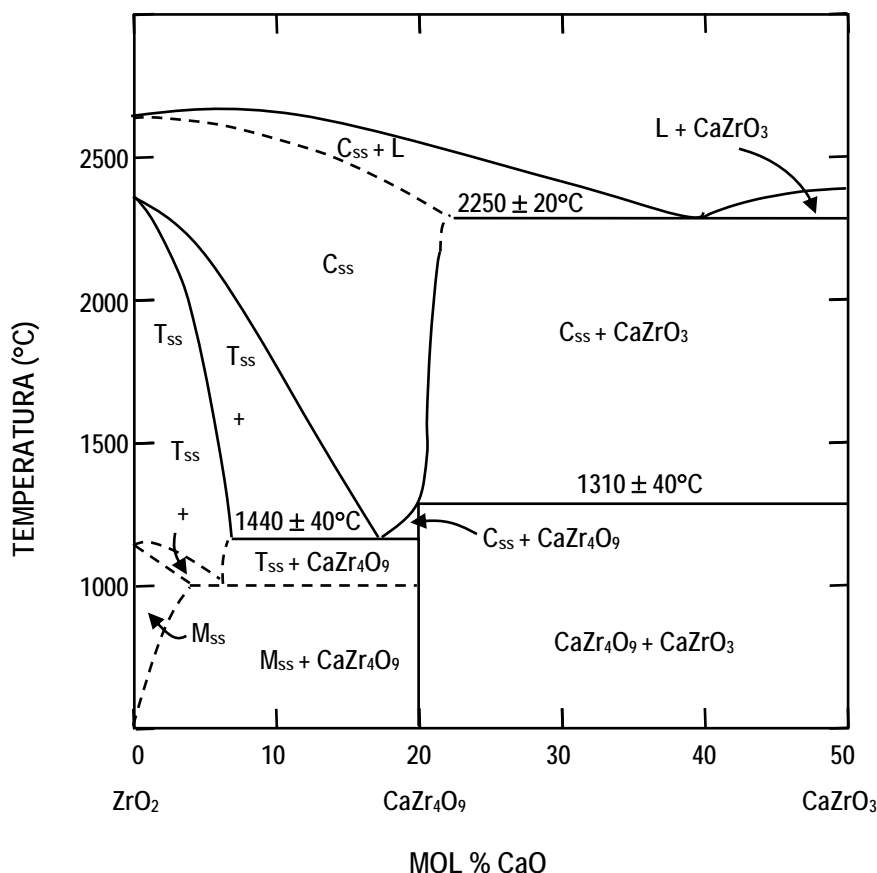
Es importante mencionar que la luminiscencia así como otras propiedades ópticas de los monocristales de circona estabilizados en fase cúbica ha sido atribuida a centros de tipo F. Sin embargo, existen aún ciertas dudas sobre la identificación exacta del tipo de centro o centros implicados en estas propiedades.

### 2.2.1 Sistema $\text{CaO-ZrO}_2$

Un gran número de investigadores ha estudiado las relaciones de fase del sistema  $\text{CaO-ZrO}_2$ , sin embargo aún existe un cierto debate sobre cuáles son las fases presentes y la composición cúbica-eutectoide a  $1140^\circ\text{C}$  y 17 mol%  $\text{CaO}$  (Stubican & Ray, 1977). El diagrama de fase más reciente, Figura 2.6, muestra un campo más extenso de la fase cúbica-fluorita, entre 10-20 mol%  $\text{CaO}$  a  $1700^\circ\text{C}$ , la cual puede ser retenida a temperatura ambiente mediante un rápido enfriamiento.

Las propiedades mecánicas que presentan estas cerámicas estabilizadas en fase cúbica son relativamente pobres, aunque se logran mejoras añadiendo cantidades menores de óxido estabilizante (PSZ). No obstante, las cerámicas

totalmente estabilizadas resultan de gran importancia en aplicaciones como electrolitos sólidos.

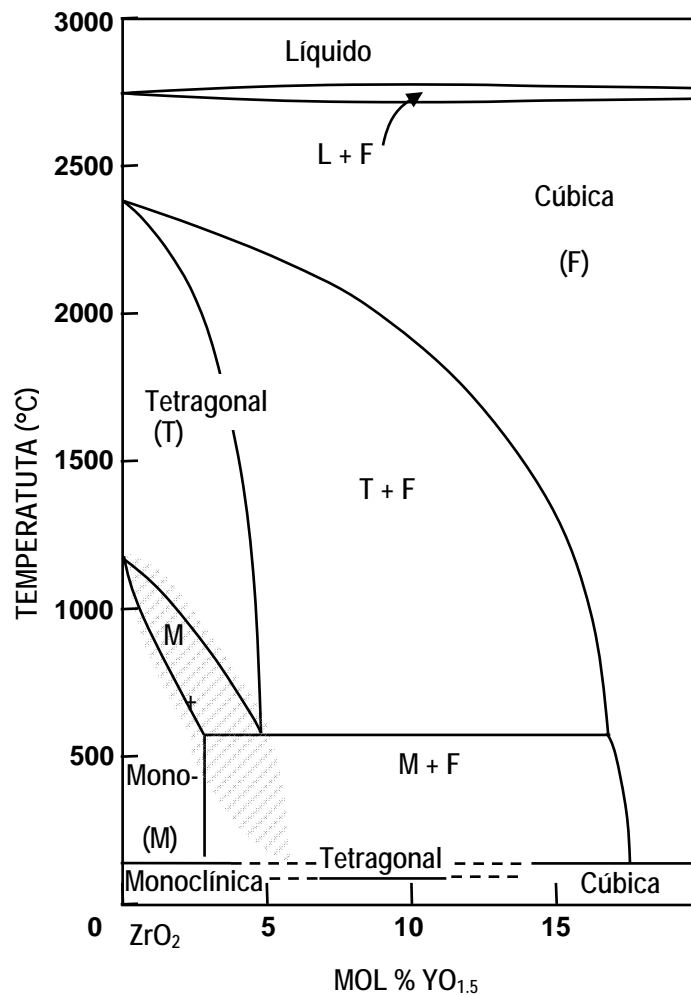


**FIG. 2.6 Diagrama de fase para el sistema  $\text{CaO-ZrO}_2$**   
(Paivenerker V. . Petelin. Crowne. & Naale. 1989)

### 2.2.2 Sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Este sistema ha sido ampliamente estudiado por numerosos investigadores (Green, Hannink, & Swain, Transformation Toughening of Ceramics, 1984) (Ruff, Ebert, & and Brown, 1929) (Ruff & Ebert, 1929) (Duwez, Odell, & Brown, 1952) (Garvie, Hannink, & Pascoe, 1975) (Martínez, Jiménez, Domínguez, & Marquéz,

1991) (Buchanan & Pope, 1983) (Petrik & Taylor, 1999) (Bisson, Fournier, Poulain, Lavigne, & Mével, 2000) (Fevre, Finel, & Caudron, 2005) (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) (Paivernerker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989). La mayor parte de ellos, proponen diagramas de fases muy similares, encontrándose que la mayor discrepancia está relacionada con la temperatura del eutectoide. El diagrama generalmente aceptado es el desarrollado por Scott (Scott, 1975), debido a que resulta muy certero y fiable cuando se fabrican cerámicas (ver Figura 2.7).



**FIG. 2.7** Diagrama de fase para el sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (Ruff, Ebert, & and Brown, 1929).

Existen dos diferencias fundamentales entre este sistema ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) y el anterior ( $\text{CaO-ZrO}_2$ ). En primer lugar, la extensión del intervalo de solución sólida tetragonal es mucho mayor en sistemas estabilizados con itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) que en sistemas estabilizados con calcia ( $\text{CaO}$ ); en segundo lugar, la temperatura de la transformación tetragonal-monoclínica es más baja para el sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  que para el  $\text{CaO-ZrO}_2$ . Nótese, que cuando la cantidad del dopante añadido es mayor que el 9 mol%, se obtienen circonas completamente estabilizada en fase cúbica.

## 2.3 Muestras Utilizadas y su Preparación

### 2.3.1 Monocristales

Las muestras monocristalinas de circona totalmente estabilizadas (FSZ) se adquirieron de la compañía CERES Corp. USA. Las estabilizadas con itria (Y-FSZ) contienen un 9.5% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y fueron cortadas con una orientación (100) y grosores de  $\sim 1$  mm. Estas muestras, una vez pulidas presentan caras planas y con una apariencia transparente a la luz visible.

Los monocristales estabilizados con calcia (Ca-FSZ) contienen un 12% molar de  $\text{CaO}$ . Los cristales se suministraron con formas irregulares por lo que se utilizó una sierra de carburo de silicio para obtener muestras con caras plano paralelas y grosores de  $\sim 1$  mm. Para evitar en lo posible efectos del daño mecánico introducido durante el corte, todas las muestras se pulieron con pasta de diamante de diversos tamaños de grano medio, empezando por los de tamaño más grueso de  $9\text{ }\mu\text{m}$  hasta llegar a un pulido final con pasta de grano más fina de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Las muestras de Ca-FSZ se cortaron sin orientación definida y al igual que las muestras Y-FSZ no presentan coloración y aparecen transparentes a la luz visible.



### 2.3.2 Muestras Cerámicas y en Polvo

Además de los monocristales estabilizados en fase cúbica, se utilizaron muestras de cerámica procedentes del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) y muestras en polvo de  $\text{ZrO}_2$  provenientes de Cerac, Inc. con una pureza de 99,9.

Las muestras cerámicas están estabilizadas en fase tetragonal con un 2 y un 3% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y estabilizadas en fase cúbica con un 8% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Estas muestras fueron obtenidas sinterizando polvos en forma de pequeños cilindros. Los polvos se compactaron con presiones hidrostáticas de 200 Mpa, y posteriormente se sinterizaron en un horno a  $1400^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Los cilindros fueron cortados para obtener muestras plano paralelas y fueron pulidos con pasta de diamante como ya hemos mencionado, para eliminar en parte el daño introducido por el corte.

## 2.4 Bibliografía

Ben-Michael, R., Tannhauser, D. S., & Genossar, J. (1991). *Phys. Rev. B*, 43, 7395.

Bisson, J., Fournier, D., Poulain, M., Lavigne, O., & Mével, R. (2000). *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1993.

Bogicev, A., Wolverton, C., Crosbie, G. M., & Stechel, E. B. (2001). *Phys. Rev. B*, 64, 014106.

Bogicevic, A., & Wolverton, C. (2001). *Europhys. Lett.*, 56, 393.

Bogicevic, A., & Wolverton, C. (2003). *Phys. Rev. B*, 67, 024106.

Buchanan, R. C., & Pope, S. (1983). *J. Electrochem. Soc.*, 130(4), 862.

Catlow, C. R., Chadwick, A. W., Greaves, N. G., & Moroney, L. M. (1986). *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 272.

Cole, M., Catlow, C. R., & Dragun, J. P. (1990). *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 507.

Duwez, P., Odell, F., & Brown, F. H. (1952). *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 107.

Etsell, T. H., & Flengas, S. N. (1970). *Chem. Rev.*, 70, 339.

Fevre, M., Finel, A., & Caudron, R. (2005). *Phys. Rev. B*, 72, 104117.

Frey, F., Boysen, H., & Vogt, T. (1990). *Acta Crystallogr. B*, 46, 724.

Garvie, R. C., Hannink, R. H., & Pascoe, R. T. (1975). *Nature (London)*, 258, 703.

Gennard, S., Corà, F., & Catlow, C. R. (1999). *J. Phys. Chem.*, 103(10), 158.

Goff, J. P., Hayes, W., Hull, S., Hutchings, M. T., & Clausen, K. N. (1999). *Phys. Rev B*, 59(14), 202.

Green, D. J., Hannink, R. H., & Swain, M. V. (1984). *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Ratón, Florida: CRC Press Inc.

Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1993). *Phys. Rev. B*, 48(10), 074.

Li, P., Chen, I.-W., & Pender-Hann, J. E. (1993). *Phys. Rev. B*, 48, 10063.

- Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 118.
- Li, X., & Hafskjold, B. (1995). *J. Phys.: Condens. Matter*, 7, 1255.
- Martínez, J., Jiménez, M., Domínguez, A., & Marquéz, R. (1991). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 30, 4.
- McCullough, J. D., & Trueblood, K. N. (1959). *Acta Crystallogr.*, 12, 507.
- Morikawa, H., Shumizugawa, Y., Marumo, F., Harasawa, T., Ikawa, H., Tohji, K., et al. (1988). *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 96, 253.
- Ostanin, S., Craven, A. J., McComb, D. W., Vlachos, D., Alavi, A., Paxton, A. T., et al. (2002). *Phys. Rev. B* 65, 65, 2241109.
- Paiverneker, V. R., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). *Phys. Rev. B*, Vol. 40, 8555.
- Paiverneker, V., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 8555.
- Petrik, N. G., & Taylor, D. P. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85(9), 6770.
- Ray, S. P., Stubican, V. S., & Cox, D. E. (1980). *Mater. Res. Bull.*, 15, 1019.
- Roth, W. L., Wong, R., Goldman, A. I., Canova, E., Kao, Y. H., & Dunn, B. (1986). *Solid State Ionics*, 18-19, 1115.
- Ruff, O., & Ebert, F. (1929). *Z. Anorg. Allg. chem.*, 180, 19.
- Ruff, O., Ebert, F., & and Brown, F. H. (1929). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 180, 215.
- Ryskewitch, E. (1960). *Oxide Ceramics*. New York: Academic Press.
- Sakib Khan, M., Saiful Islam, M., & Bates, D. R. (1998). *J. Mater. Chem.*, 8, 2299.
- Scott, H. G. (1975). *J. Mater. Sci.*, 10, 1527.
- Scott, H. G. (1977). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 33, 281.
- Shimojo, F., Okabe, T., Tachibana, F., Kobayashi, M., & Okazaki, H. (1992). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61, 2848.

- Smith, D. K., & Newkirk, H. W. (1965). *Acta Crystallogr.*, 18, 983.
- Stapper, G., Bernasconi, M., Nicoloso, N., & Parrinello, M. (1999). *Phys. Rev. B*, 59, 797.
- Steel, D., & Fender, B. E. (1974). *J. Phys. C*, 7, 1.
- Stubican, V. S., & Ray, S. P. (1977). *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 534.
- Stubican, V. S., Hellmann, J. R., & Ray, S. P. (1982). *Mater. Sci. Monogr.*, 10, 257.
- Teufer, G. (1962). *Acta Crystallogr.*, 15, 1187.
- Tuilier, M. H., Dexpert-Ghys, J., Dexpert, H., & Lagarde, P. (1987). *J. Solid State Chem.*, 69, 153.
- Washman, E. D., Jiang, N., Frank, C. W., Mason, D. M., & Stevenson, D. A. (1990). *Appl. Phys. A*, 50, 545.
- Yashima, M., Hirose, T., Katamo, S., & Suzuki, Y. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 8018.
- Zacate, M. O., Minervini, L., Bradfield, D. J., Grimes, R. W., & Sikafus, K. E. (2000). *Solid State Ionics*, 128, 243.



“Una teoría puede probarse mediante experimentos, pero no hay ningún camino que conduzca de los experimentos a la teoría” (A. Einstein)

## *Capítulo 3*

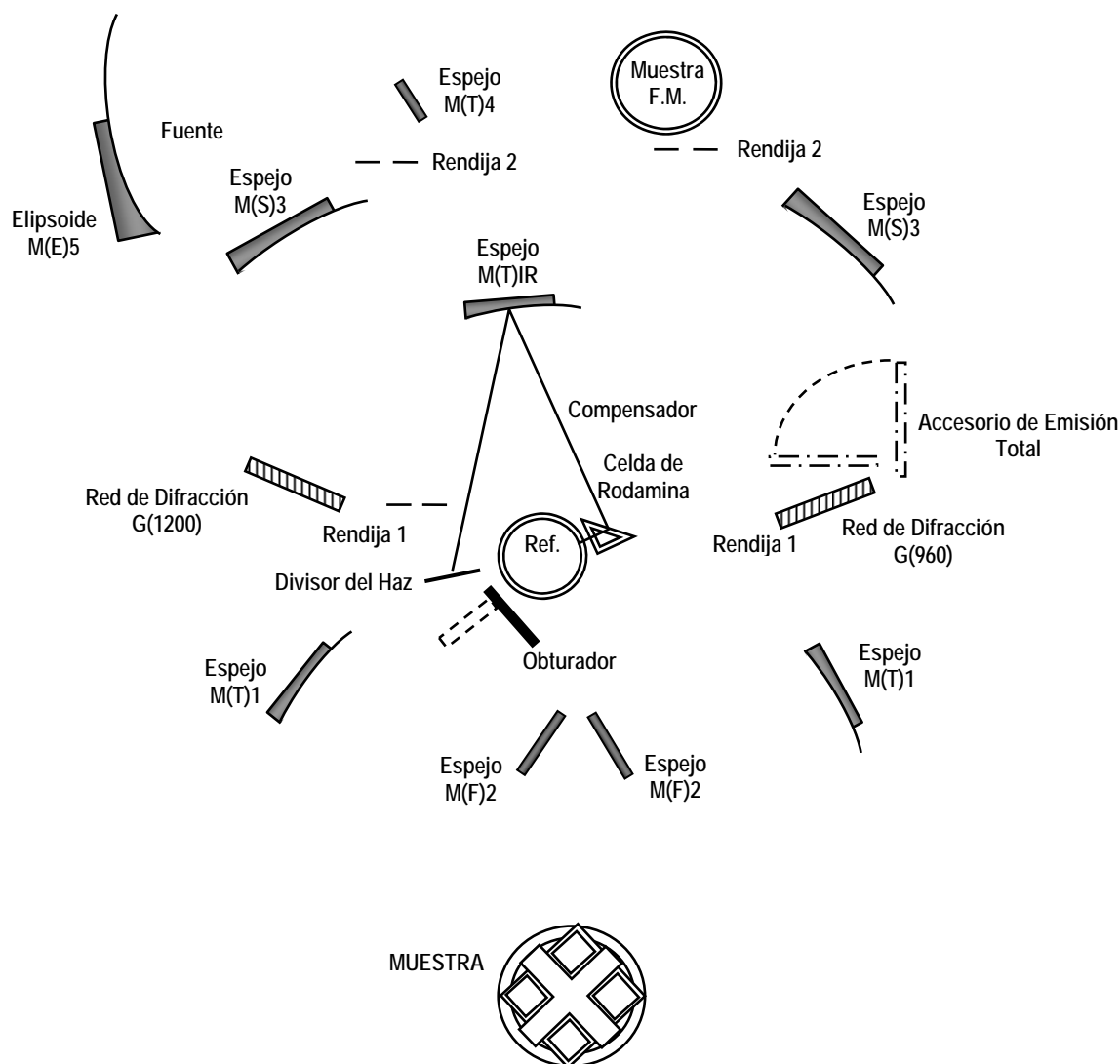
### *Técnicas Experimentales Utilizadas*

#### **3.1 Espectroscopia de Fluorescencia**

Las medidas de fluorescencia se realizaron con un fluorímetro Perkin-Elmer LS-5 dotado con un fotomultiplicador R-928 sensible a la zona roja del espectro visible. La fuente de luz que incorpora el fluorímetro es una lámpara Xenon pulsada de 8.3 W de potencia. Los pulsos de luz son de alta intensidad y corta duración (semianchura de  $\sim 10 \mu\text{s}$ ) de manera que provee un continuo de energía en el intervalo espectral de estudio.

El monocromador de excitación permite barrer en un intervalo de longitudes de onda comprendidos entre 230 y 720 nm mientras que con el monocromador de emisión los barridos se pueden realizar en intervalos de longitudes de onda entre 250 y 800 nm. Asimismo, el instrumento provee espectros de excitación

corregidos, los cuales pueden ser correlacionados con los espectros de absorción de la muestra. La corrección se realiza desviando una pequeña fracción de la luz de la lámpara a un corrector cuántico (celda de rodamina) cuya señal es detectada por un fotomultiplicador de referencia. Este continuo seguimiento de la intensidad de la fuente con la longitud de onda de la excitación se utiliza para controlar la ganancia del fotomultiplicador de la muestra y obtener de este modo espectros de excitación corregidos cuánticamente (ver Figura 3.1).



**FIG. 3.1 Sistema Óptico del Fluorímetro Perkin-Elmer LS-5**

Por otro lado, los espectros de emisión se ven afectados por las características del monocromador de emisión y del fotomultiplicador. Para eliminar posibles errores en cuanto a distorsiones en la forma de la banda y errores en la altura de los picos, la curva de corrección del espectrómetro se determina tomando como referencia un espectro síncrono de la lámpara entre los 250-710 nm. Esto se realiza insertando en el compartimento de la muestra un plato difusor y un atenuador que reflejan la luz de excitación corregida cuánticamente dentro del monocromador de emisión. Una vez seleccionado el intervalo de longitud de onda, la respuesta del monocromador de emisión se determina barriendo de forma síncrona ambos monocromadores. Esta curva de corrección se almacena y utiliza para corregir los espectros de emisión. En este caso los espectros de excitación y de emisión tienen un grado de precisión de  $\pm 2$  nm y una reproducibilidad de  $\pm 1$  nm.

El estudio sobre la dependencia de la fotoluminiscencia con la temperatura se realizó utilizando un criostato no comercial de nitrógeno líquido con ventanas de suprasil de 1mm de espesor. Para controlar y estabilizar la temperatura de la muestra se hace pasar una corriente por una pequeña resistencia eléctrica colocada entre el dedo frío y el portamuestras (ver Figura 3.2).

La temperatura se midió utilizando un termopar de Rodio-Platino adosado al portamuestras y situado lo más cerca posible de la muestra. Las medidas de los espectros tanto de excitación como de emisión se realizaron en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y 300 K.



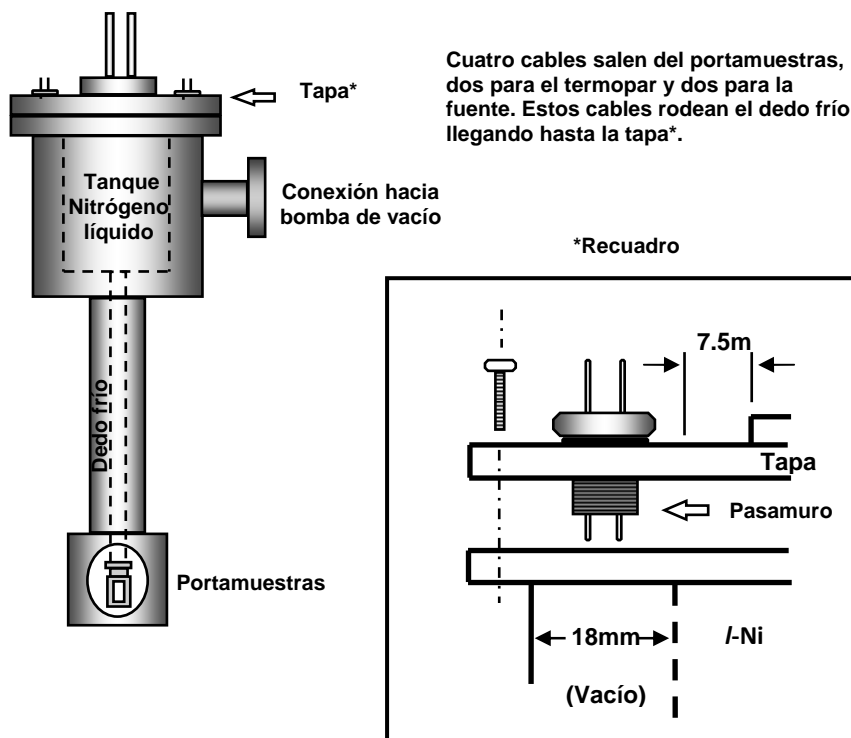


FIG. 3.2 Diagrama Esquemático del Criostato

### 3.1.1 Análisis de las Bandas Luminiscentes por el Método de Momentos y Coordenadas Configuracionales

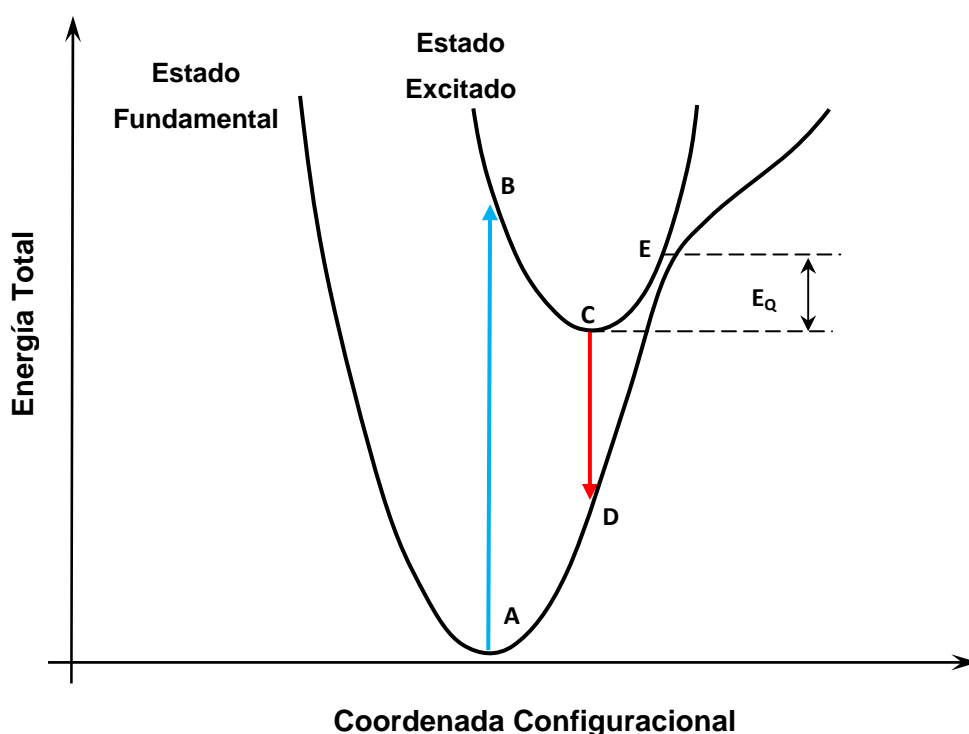
Uno de los principales motivos de que las bandas en espectroscopia óptica de estado sólido sean anchas proviene del acoplamiento entre los estados electrónicos de los defectos/centros y las excitaciones vibracionales de la red. El entorno de un defecto y/o centro luminiscente no es estático, esto significa que los iones circundantes vibran alrededor de unas posiciones promedio, y consecuentemente el campo cristalino varía. Por lo tanto, en una transición óptica la absorción fotónica ocurre para un intervalo de energías correspondiente a los niveles de energía vibracionales asociados con cada uno de los niveles electrónicos envueltos en la transición. El modelo más simple que considera la

interacción entre el defecto y la red vibrante es el modelo de curva configuracional, mencionado en el Capítulo 1. En esta sección repasaremos algunos conceptos importantes del modelo desde un punto de vista clásico y luego expondremos las modificaciones provenientes de la mecánica cuántica.

El modelo *Clásico de Coordinada Configuracional* (CCC), fue introducido por Hippel (Von Hippel, 1936) y aplicado a luminiscencia por Seitz (Seitz, 1939), de hecho, se ha utilizado durante muchos años para dar una descripción del proceso óptico en centros luminiscentes. En el modelo, la ordenada representa la energía total del sistema para el estado fundamental y el estado excitado mientras que la abscisa es una “coordinada de configuración” que especifica la disposición de los iones que rodean el centro. Para un centro difuso, esta coordenada indica la posición de un gran número de iones que se encuentran a su alrededor; para un centro en el cual las funciones de onda no se extienden muy lejos, la coordenada describe solo las posiciones de los iones vecinos más cercanos.

La posición de equilibrio, ver Figura 3.3, en el estado fundamental ocurre en **A**. Si (Guerney & Mott, 1939) el centro absorbe luz, el electrón sube a su estado excitado en **B**. Si suponemos que la transición electrónica ocurre en un período de tiempo muy corto en comparación con el tiempo necesario para que un ión se mueva de forma apreciable, Principio de Frank-Condon, podemos considerar la transición vertical. Después de que el centro ha alcanzado el estado excitado, los iones del sistema se ajustan hasta llegar a un nuevo equilibrio en **C**; la diferencia en energía entre **B** y **C** pasa a la red como vibraciones. Una vez alcanzada la nueva posición de equilibrio en **C**, finalmente el centro puede volver al estado fundamental en **D** mediante la emisión de un cuanto de luz. Entonces, el centro se relaja desde el nivel **D** hasta el **A**, perdiendo nuevamente energía en forma de vibraciones de red (no-radiativa). La energía de los fotones emitidos es siempre más pequeña que la de los fotones absorbidos debido a la energía transferida a vibraciones de red; esta diferencia se conoce como desplazamiento de Stokes. Para un sistema dado, la cantidad del desplazamiento de Stokes y la curvatura de los estados depende de la interacción del centro con sus iones vecinos.

El modelo *Clásico de Coordenada Configuracional* (CCC) nos sirve además, para explicar la disminución en la eficiencia luminiscente de un centro a temperaturas elevadas. Gurney and Mott (Guerney & Mott, 1939) establecieron que si se da suficiente energía térmica a un centro en el estado excitado **C** (Ver Figura 3.3) puede alcanzar el punto **E** y desde allí realizar la transición al estado fundamental. En este tipo de proceso no se emite ningún fotón (transición no-radiativa) observándose entonces una extinción térmica de la luminiscencia.



**Figura 3.3** Diagrama de niveles de energía en el modelo clásico de coordenadas configuracionales.

Analicemos todos los procesos en términos cuantitativos. Supongamos que  $N_0$  es la población del nivel fundamental en el instante inicial  $t_0$  (por simplicidad tomamos  $t_0=0$ ), se puede demostrar que el número total de centros  $N$  en el estado excitado en cualquier momento  $t$  estará dado por:

$$N = N_0 \exp(-P_L t) = N_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_L}\right) \quad (3.1)$$

La población del nivel excitado **N** decrece con el tiempo con cierta probabilidad, **P<sub>L</sub>**, definida como el recíproco de la vida media del centro:

$$P_L = \frac{1}{\tau_L} \quad (3.2)$$

Por otro lado, además de transiciones luminiscentes pueden darse procesos térmicos que den lugar a transiciones no-radiativas entre el estado excitado y el estado fundamental. La probabilidad, **P<sub>T</sub>**, de que ocurra este proceso se puede expresar como:

$$P_T = A \exp\left(\frac{-E_Q}{kT}\right) \quad (3.3)$$

donde  $E_Q$  es la energía del punto de “intersección” sobre el mínimo del estado excitado, conocida como energía de activación térmica (*thermal quenching energy*). La eficiencia de la luminiscencia,  $\eta$ , entonces estará dada por:

$$\eta = \frac{P_L}{(P_L + P_T)} \quad (3.4)$$

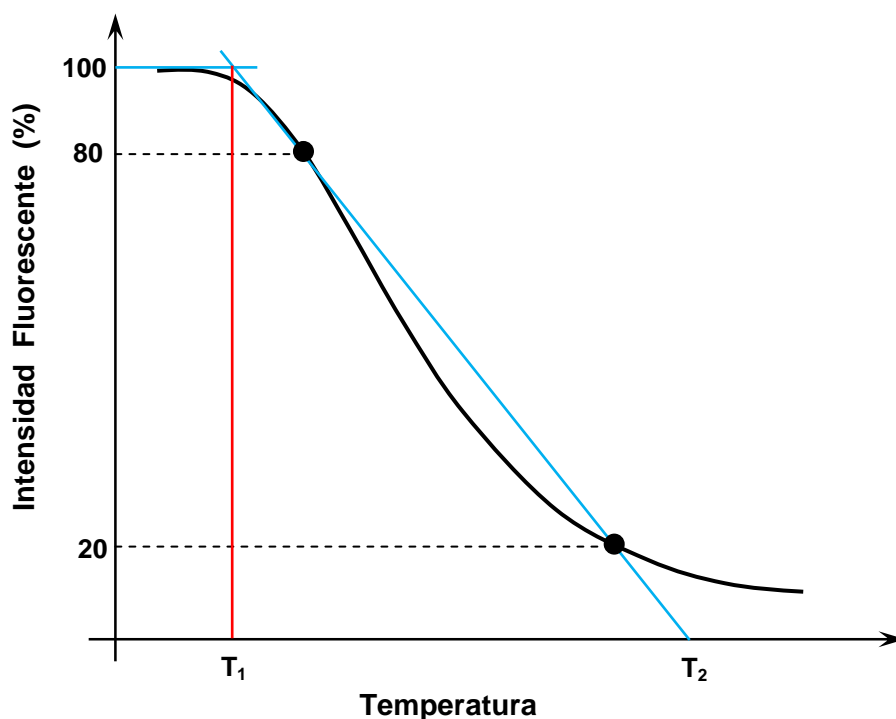
Sustituyendo la ecuación (3.3) en la ecuación (3.4) obtenemos:

$$\eta = \left[ 1 + \left( \frac{A}{P_L} \right) \exp\left(\frac{-E_Q}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (3.5)$$

Finalmente, se obtiene que la intensidad de la luminiscencia es directamente proporcional a la eficiencia cuántica, obteniendo la fórmula de Mott (Mott, 1938):

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(\frac{-E_Q}{kT}\right)} \quad (3.6)$$

Para calcular el intervalo de extinción de la fotoluminiscencia se utiliza el criterio establecido por Kröger (Kröger, 1948). Estas temperaturas fueron definidas como la intersección de una línea recta dibujada sobre los puntos en los cuales la intensidad ha caído al 80% y 20 %, con las líneas horizontales sobre la posición 100 % y 0 % (ver Figura 3.4). En este caso, el intervalo de extinción queda definido como la diferencia,  $\Delta T = T_2 - T_1$ , entre estas temperaturas.



**Figura 3.4** Criterio establecido por Kröger (Kröger, 1948) para definir la extinción térmica de la luminiscencia.

A pesar de que el modelo *Clásico de las Coordenadas Configuracionales* (CCC) puede describir el desplazamiento de Stokes y la extinción térmica de la luminiscencia, falla al describir apropiadamente la dependencia con la temperatura de la semi-anchura de las bandas de emisión y absorción a temperaturas bajas. El modelo clásico predice una variación en la semianchura de banda proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura, y este comportamiento no se observa

cuando se alcanzan temperaturas bajas. Schön (Schön, 1948) fue de los primeros en sugerir que el ensanchamiento de la banda a bajas temperaturas estaba asociado con los efectos de la energía vibracional del fonón cero, introduciendo una descripción mecánico-cuántica de las curvas configuracionales. Trabajos subsiguientes, como el de Williams y Hebb (Williams & Hebb, 1951), Huang y Rhys (Huang & Rhys, 1950), y Lax (Lax, 1952), entre muchos otros, contribuyeron a introducir las *Modificaciones Cuánticas del Modelo de Coordinadas Configuracionales* (QMCC). A continuación daremos un resumen de los conceptos y aproximaciones más relevantes (Shulman & Compton, 1962) (Henderson & Imbush, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, 1989) (Henderson & Wert, Defects in the Alkaline Earth Oxides, 1977).

La base física del modelo QMCC es la aproximación adiabática Born-Oppenheimer utilizada para trabajar con moléculas, la cual considera los movimientos electrónico y nuclear por separado (Lax, 1952) (Henderson & Wert, Defects in the Alkaline Earth Oxides, 1977). Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es mucho más pequeña. De esta manera el núcleo experimenta a los electrones como si éstos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estuvieran estáticos. De esta forma los electrones se adaptan “instantáneamente” a cualquier posición de los núcleos.

Además de la aproximación adiabática, se supone que cada modo de vibración de la red puede ser representado por un oscilador armónico cuántico. Esto implica que los pozos de potencial tendrán una forma parabólica, como en el modelo CCC, además de tener niveles de energía vibracionales equidistantes. En el modelo QMCC sólo se considera un modo vibracional, i.e. el “breathing mode” o “symmetrical stretching mode” por ser el modo de mayor influencia sobre la energía del sistema.

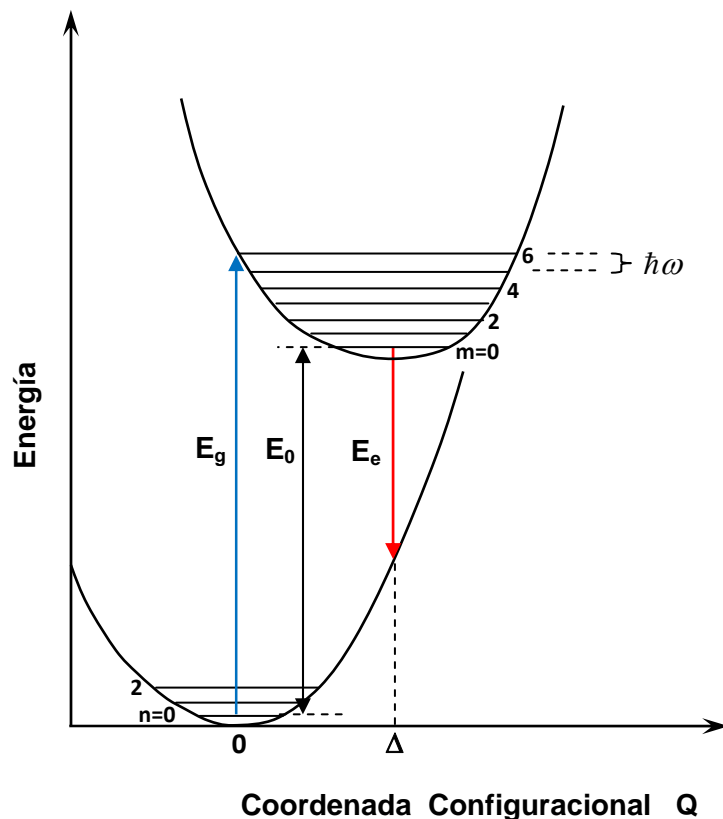
En la aproximación adiabática los autovalores del electrón que se mueve bajo la influencia del campo de fuerzas oscilante de los átomos del cristal en vibración son calculados tratando la energía del núcleo como una perturbación. La ecuación de Schrödinger para este caso dinámico es:

$$[H - T - V(Q)]\Phi(r, Q) = E\Phi(r, Q) \quad (3.7)$$

donde **T** y **V(Q)** son las energías cinética y potencial del oscilador, respectivamente, y **H** es el hamiltoniano del sistema electrónico no-perturbado.  $\Phi(r, Q)$  es la función de onda total del sistema, la cual varía solo por la posición del electrón **r** y la coordenada nuclear **Q**. La energía potencial **V(Q)** del oscilador desarrollada alrededor de la posición de equilibrio ( $Q=0$ ) es entonces  $\frac{1}{2}\hbar\omega Q^2$ . Nótese que la coordenada **Q** no tiene dimensiones y está definida en términos de **X**, coordenada relativa a la posición de equilibrio por  $X=(\hbar/M\omega)^{1/2}$ . Una característica central del modelo es la suposición de que las funciones de onda para el defecto acoplado se pueden expresar por los productos:

$$\begin{aligned} \Phi_{g,n} &= \psi_g(r, Q) \chi_{g,n}(Q) && \text{estado fundamental} \\ \Phi_{e,m} &= \psi_e(r, Q) \chi'_{e,m}(Q) && \text{estado excitado} \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde **n** y **m** son números cuánticos vibracionales, y  $\chi'_{e,m}(Q)$  es una función de onda del oscilador armónico, cuyo centro está desplazado por una cantidad  $\Delta$  con respecto a  $\chi_{g,n}$  (ver Fig. 3.5).



**Figura 3.5** Modelo de Curvas Configuracionales incluyendo modificaciones cuánticas (QMCC).

La aproximación de Condon supone que las funciones de onda electrónicas  $\psi(r, Q)$  varían muy lentamente con  $Q$ , entonces sustituyendo (3.8) en (3.7) obtenemos:

$$\left[ W - T - \frac{1}{2} \hbar \omega Q^2 \right] \chi(Q) = E \chi(Q) \quad (3.9)$$

donde  $W$  es el autovalor del hamiltoniano no-perturbado. Se ha utilizado otra aproximación conocida como acoplamiento lineal, en la que se supone que la interacción entre el defecto y la red es igual en ambos estados, es decir igual en el fundamental y en el excitado. Esto implica que ambos estados tendrán una misma frecuencia vibracional.



Los autovalores para el sistema acoplado son:

$$\begin{aligned} E_g &= (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \\ E_e &= E_0 + (m + \frac{1}{2})\hbar\omega \end{aligned} \quad (3.10)$$

Por lo tanto, las transiciones entre los estados vibracionales **m** y **n** ocurren entre energías  $E_0 + (m + \frac{1}{2})\hbar\omega - (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  y así mismo la línea de fonón-cero ocurre para una energía **E<sub>0</sub>** cuando **m=n**. Estas transiciones se muestran en la Figura 3.5, en donde los valores de **E<sub>g</sub>** y **E<sub>e</sub>** son dibujados como función de la coordenada nuclear **Q**, suponiendo que las vibraciones son armónicas. Debido a que se supone acoplamiento lineal, la forma de las parábolas es idéntica.

La descripción de una transición óptica en este modelo de Curvas Configuracionales con modificaciones cuánticas es similar al discutido anteriormente para el modelo CCC. La transición más probable en absorción a bajas temperaturas es desde el nivel **n=0** (con Q=0), y se representa en forma vertical (principio de Frank-Condon). Esta transición corresponde al máximo de absorción. Sin embargo, también se puede comenzar la transición en valores de **Q** diferentes de cero, aunque con probabilidad menor, lo que nos lleva a que aparezca una cierta semianchura para la banda de absorción. Una vez el electrón es excitado hacia un nivel superior, el sistema se relaja hacia el nivel **m=0** transfiriendo el exceso de energía a la red en forma de calor, i.e. emitiendo un fonón. La transición de emisión se puede describir exactamente de la misma manera que la transición de absorción. Finalmente, el sistema se relaja a su nivel vibracional más bajo. Si la temperatura no es baja, entonces se encuentra que los niveles vibracionales más altos pueden estar ocupados (poblados térmicamente) y el proceso de transición óptica comenzaría no solo desde **n=0** sino también desde **n=1**, y posiblemente desde niveles más altos. Esto nos conduce a un ensanchamiento adicional de las bandas de absorción y de emisión.

La probabilidad para una transición entre los estados  $\Phi_{g,n}$  y  $\Phi_{e,m}$  es proporcional al cuadrado de los elementos de la matriz que conectan estos estados:

$$P_{ge} = \left| \langle \Phi_{e,m} | \vec{r} | \Phi_{g,n} \rangle \right|^2 \quad (3.11)$$

Según la aproximación Condon, podemos sustituir las funciones de onda (3.8) en (3.11) obteniendo:

$$P_{ge} = \left| \langle \psi_g | \vec{r} | \psi_e \rangle \langle \chi_m | \chi_n \rangle \right|^2 \quad (3.12)$$

El término  $\langle \psi_g | \vec{r} | \psi_e \rangle^2$  es constante y representa la fuerza del oscilador (*oscillator strength*) de la transición. Por lo tanto, la probabilidad de transición es sólo la integral de solapamiento (*overlap integral*) para las funciones de onda del oscilador armónico de los niveles vibracionales  $n$  y  $m$ . Para el caso de baja temperatura,  $n=0$ , obtenemos:

$$P_{0m} = \frac{e^{-S} S^m}{m!} \quad (3.13)$$

donde  $S$  es el factor de acoplamiento entre el centro y la red conocido como factor Huang-Rhys. Este factor está definido en términos de  $\Delta$ , el desplazamiento del valor de la coordenada de equilibrio en el estado excitado relativo al estado fundamental, por la ecuación  $S = \frac{1}{2} \Delta^2$ . Por lo tanto, el desplazamiento de Stokes será  $\Delta E_s = (2S - 1) \hbar \omega$ .

La ecuación (3.13) define la forma de la banda de absorción a bajas temperaturas. Este modelo implica que hay un fuerte acoplamiento de un solo modo a los estados electrónicos en el defecto. En la práctica este tratamiento puede extenderse fácilmente al extremo opuesto, es decir de acoplamiento lineal débil en el que se incluyen muchos modos. Es también posible incluir los efectos

de la temperatura, ya que por encima de 0 K los niveles con  $n>0$  se pueblan térmicamente. En este caso, la probabilidad de fonón-cero será:

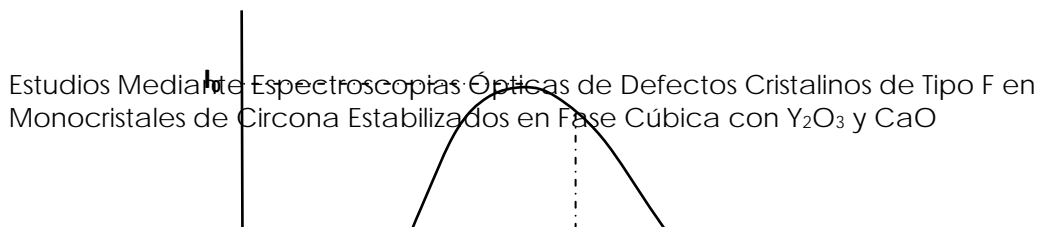
$$P_{00} = \exp\left(-S \coth\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right) \quad (3.14)$$

Cuando **S** es grande, tenemos un acoplamiento fuerte y la probabilidad de observar la línea de fonón-cero es baja. En este caso la forma de la banda de absorción se aproxima a una distribución Gaussiana y se caracteriza por grandes desplazamientos de Stokes.

Lax (Lax, 1952) fue el primero en discutir las propiedades de las bandas a través de sus momentos, después este método ha sido desarrollado y aplicado por un gran número de investigadores (O'Rourke, 1953) (Meyer, 1955) (Markham, 1959). El método de momentos puede ser una herramienta muy útil para obtener parámetros teóricos a partir del perfil de las bandas de emisión o absorción, originados por centros ópticos/defectos en sólidos. Si una banda de absorción (o emisión) involucra un solo modo de vibración, entonces sólo se necesitarán cinco parámetros para caracterizar el centro responsable de dicha banda. Estos parámetros podrán, en principio, determinarse a partir de los primeros cinco momentos de las bandas.

Consideremos una banda de emisión o absorción como la mostrada en la figura 3.6, donde  $I_0$  representa el máximo de la intensidad,  $E_0$  el centroide y  $\Gamma$  la semianchura de la banda. El área de la banda vendrá dado por:

$$A = \int I(E) dE \quad (3.15)$$



El área se denomina momento cero de la banda,  $M_0$ . El primer momento es el centroide de la banda  $E_0$  y se define como:

$$M_1 = \frac{1}{M_0} \int I(E) E dE \quad (3.16)$$

Utilizando la ecuación (3.16) obtenemos los momentos de orden superior en función de  $E_0$ :

$$m_n = \frac{1}{M_0} \int (E - E_0)^n I(E) dE \quad (3.17)$$

Lax (Lax, 1952) desarrolló expresiones generales para los primeros cinco momentos mecánico-cuánticos sin introducir expresiones explícitas para los términos vibración-interacción. Más adelante, Kelly (Kelly, 1979) calcula expresiones para estos primeros cinco momentos de las bandas (absorción y emisión) dentro de un modelo semiclásico debido a impurezas cuyas interacciones vibracionales con la red cristalina contienen términos lineales y cuadráticos. Dentro de esta aproximación semiclásica los potenciales del estado fundamental y el estado excitado son representados por osciladores armónicos. Los resultados

de este modelo semiclásico de los momentos resultan una excelente aproximación de los momentos mecánico-cuánticos para el caso de altas temperaturas y/o fuerte acoplamiento.

La dependencia con la temperatura de los primeros dos momentos para la emisión en la aproximación semiclásica desarrollada por Kelly (Kelly, 1979) están dadas por:

$$M_1 = E_0 - \frac{(1+R^2)}{R} S \hbar \omega_0 + \frac{1}{4} \frac{(R^2-1)}{R} \hbar \omega_0 \coth\left(\frac{R \hbar \omega_0}{2kT}\right) \quad (3.18)$$

$$m_2 = S \left(\frac{\hbar \omega_0}{R}\right)^2 \coth\left(\frac{R \hbar \omega_0}{2kT}\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{R^2-1}{R}\right)^2 (\hbar \omega_0)^2 \coth^2\left(\frac{R \hbar \omega_0}{2kT}\right) \quad (3.19)$$

Donde el parámetro de interacción cuadrática, **R**, representa la razón entre la frecuencia vibracional del estado excitado y la frecuencia del estado fundamental. Como hemos mencionado anteriormente, el parámetro  $S = \omega_0 q_0^2 / 2\hbar$ , representa la fuerza de interacción lineal conocido como el factor Huang-Rhys y mide la separación  $q_0$  entre la coordenada del mínimo de la curva de energía potencial del estado fundamental y el estado excitado en el espacio de coordenadas normales. La frecuencia vibracional del estado fundamental es  $\omega_0$  y **E**<sub>0</sub> es la energía de la transición puramente electrónica (ver Fig. 3.5). La energía potencial en el estado fundamental y el estado excitado serán entonces:

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{2} \omega_0^2 q^2 \\ E_b &= E_0 - SR \hbar \omega_0 + \left[ \left( \frac{1}{2} R^2 \omega_0^2 \right)^{1/2} q + (SR \hbar \omega_0)^{1/2} \right]^2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

La interacción cuadrática ocurre para  $R \neq 1$  y  $S=0$ , una interacción más general ocurre cuando  $R \neq 1$  y  $S \neq 0$ . Si consideramos únicamente una interacción vibracional lineal entre la impureza y la red (Meyer, 1955), i.e.  $R=1$ , obtendremos:

$$M_1 = E_0 - 2S\hbar\omega_0 \quad (3.21)$$

$$m_2 = S(\hbar\omega_0)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) \quad (3.22)$$

Si asumimos que el perfil de la emisión es gaussiana, entonces  $m_2^2$  y la semianchura  $\Gamma$  se relacionan:

$$m_2^2 = \left(\frac{1}{5.545}\right) \Gamma^2 \quad (3.23)$$

$$\Gamma^2 = \Gamma^2(0) S \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) = 8 \ln 2 (\hbar\omega_0)^2 S \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right)$$

O'Rourke (O'Rourke, 1953) fue el primer investigador que generaliza el modelo de coordenada configuracional con acoplamiento lineal a un modelo multimodo de acoplamiento lineal. En este trabajo se intenta reproducir el perfil de la banda de absorción considerando todo el intervalo de frecuencias vibracionales. Muchos otros autores (Pryce, 1966) (Weissman & Jortner, 1978) (Giesecke, Von der Osten, & Röder, 1972) han desarrollado distintas expresiones para la forma de la banda de absorción dentro de este modelo de multimodos. En particular, Bartram et al (Bartram & Charpie, 1986) obtiene la siguiente expresión para el segundo momento:

$$m_2 = S_0 \hbar^2 (\omega_0^2 + \sigma_0^2) \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) \quad (3.24)$$

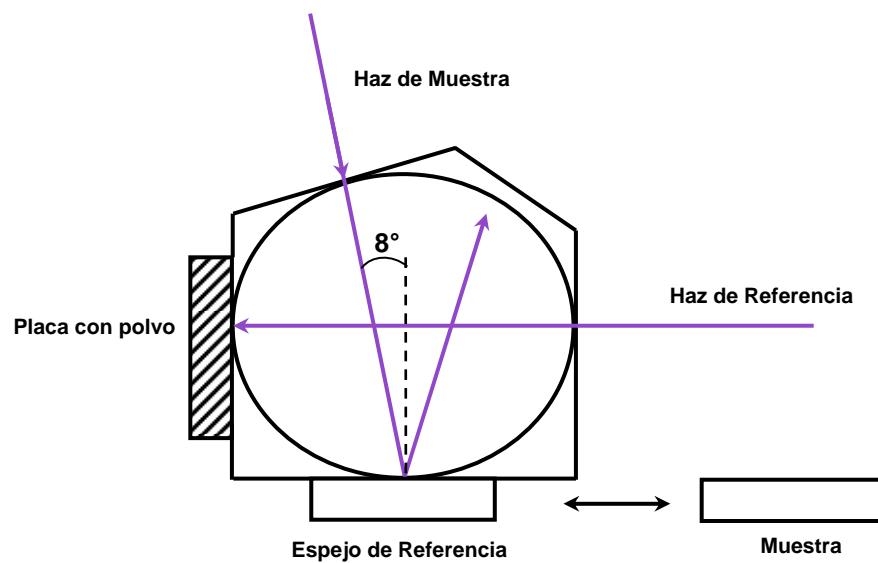
$$= S_0 (1 + \delta) \hbar^2 \omega_0^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right)$$

donde  $S_0$ ,  $\omega_0$  y  $\sigma_0^2$  son el momento cero, primero y segundo, respectivamente, de la función que representa la constante de acoplamiento con la red por unidad de frecuencia vibracional (Bartram & Charpie, 1986). Nótese que en este modelo  $S_0(1+\delta)$  representa el parámetro Huang-Rhys donde  $\delta=\sigma_0^2/\omega_0^2$  y  $\omega_0$  el valor promedio de frecuencias dentro del intervalo de frecuencias vibracionales.

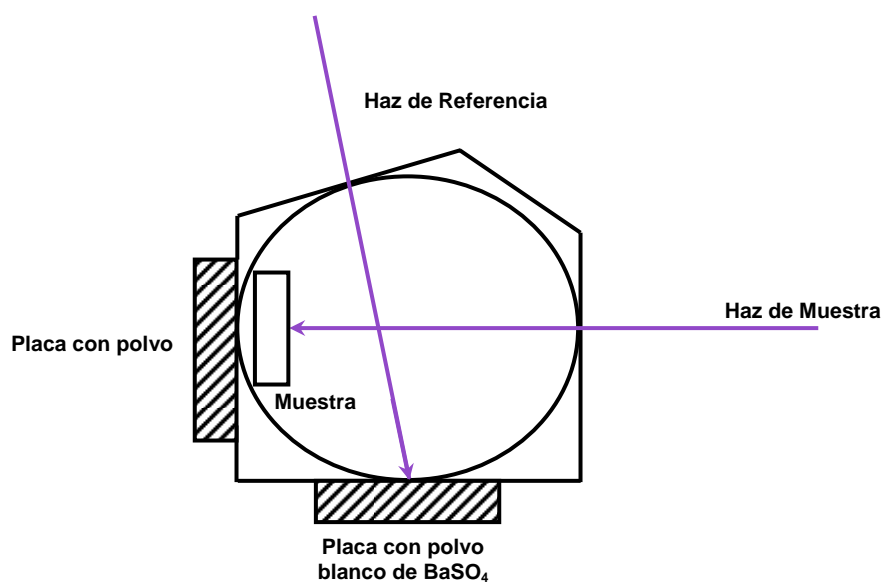
### 3.2 Medidas de Absorción Óptica

La transmitancia y absorción óptica se midieron en el intervalo de onda entre 220 y 800 nm con un espectrofotómetro SHIMADZU 3101 al que se le acopló una esfera integradora. En la figura 3.7 se muestra un dibujo esquemático del sistema óptico de la esfera integradora.

El espectrofotómetro cuenta con dos fuentes de luz, una lámpara alógena de 50 W para la región comprendida entre el visible y el infrarrojo cercano, y una lámpara de deuterio para la región ultravioleta. El espectrofotómetro cuenta a su vez con dos detectores, un fotomultiplicador R-928 para la zona UV/VIS y una celda PbS para la zona del infrarrojo cercano. Los espectros de absorción óptica y transmitancia tienen un grado de precisión de  $\pm 0.3$  nm y  $\pm 1.6$  nm, y una reproductividad de  $\pm 0.1$  nm y  $\pm 0.4$  nm en la región UV/VIS e infrarrojo cercano respectivamente. Para obtener el coeficiente de absorción de las muestras se requieren algunas consideraciones matemáticas que se explican a continuación.



(a) Medida de Reflectancia



(c) Medida de Transmitancia

FIG. 3.7 Sistema Óptico de la Esfera Integradora



### 3.2.1 Análisis de los Espectros de Absorción

La absorción de luz por un medio óptico es cuantificada por su coeficiente de absorción  $\alpha$ , definido como la fracción de la potencia óptica absorbida por unidad de longitud del medio. Cuando un haz de luz atraviesa una muestra sufre una disminución en su intensidad (potencia óptica por unidad de área) descrita mediante la Ley de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (3.25)$$

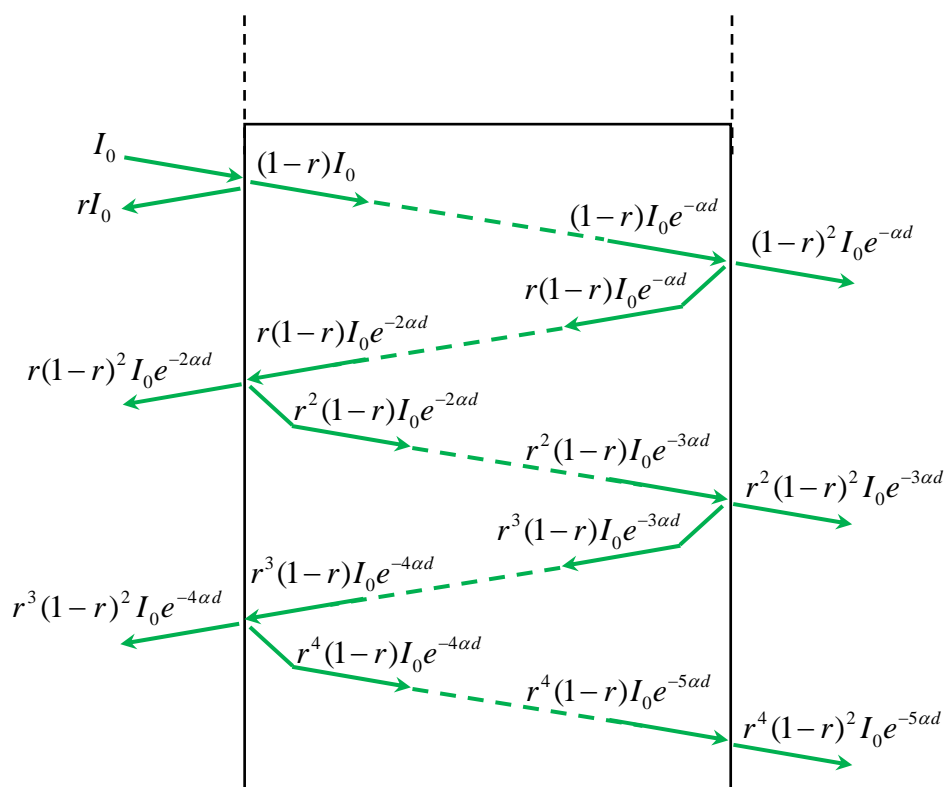
Sin embargo, para obtener la intensidad total del haz después de atravesar el material, debemos considerar las múltiples reflexiones que se producen en las caras de la muestra. Por tanto, para una muestra de grosor  $d$  y coeficiente de reflexión  $r$ , la radiación que logra atravesar la primera cara es  $(1-r)I_0$ ; la radiación que alcanza la segunda cara de la muestra es  $(1-r)I_0 e^{-\alpha d}$ , y tan solo una fracción  $(1-r)(1-r)I_0 e^{-\alpha d}$  emerge. La porción que se refleja internamente eventualmente emerge, pero considerablemente atenuada. La Figura 3.8 ilustra estas múltiples reflexiones internas en la muestra.

La Intensidad total está dada por:

$$I = (1-r)^2 I_0 e^{-\alpha d} + r^2 (1-r)^2 I_0 e^{-3\alpha d} + r^4 (1-r)^2 I_0 e^{-5\alpha d} + \dots \quad (3.26)$$

Finalmente, la intensidad resultante debido las contribuciones de todas las reflexiones (Fox, 2004) (Pankove, 1975) (Nazarewicz, Rolland, Da Silva, & Balkanski, 1962) será:

$$I = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1 - r^2 e^{-2\alpha d}} I_0 \quad (3.27)$$



**FIG. 3.8 Flujo de Energía en un Sistema con Reflexiones Múltiples Internas**

Por lo tanto, la transmitancia y la reflectancia medidas en una muestra de grosor  $d$  serán:

$$T = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1 - r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.28)$$

$$R = r(1 + T e^{-\alpha d}) \quad (3.29)$$

Sustituyendo el valor de  $r$  de la ecuación (3.28) en la ecuación (3.29) obtenemos la ecuación de tercer grado:

$$(e^{-\alpha d})^3 + \left[ \left( \frac{1-R}{T} \right)^2 - 1 + \frac{1}{T^2} \right] T (e^{-\alpha d})^2 + \left[ \left( \frac{1-R}{T} \right)^2 - 2 \right] e^{-\alpha d} - \frac{1}{T} = 0 \quad (3.30)$$

Si obtenemos los valores experimentales de la transmitancia y la reflectancia, podemos calcular el coeficiente de absorción y el índice de refracción resolviendo la ecuación cúbica por el método de Cardano (Nazarewicz, Rolland, Da Silva, & Balkanski, 1962) (Bastin, Mitchell, & Whitehouse, 1959).

### 3.3 Espectroscopía Micro-Raman

Los espectros Raman se excitaron mediante el haz de un láser de argón Coherent Innova 90 plus con longitudes de onda verde de 514.53 nm, azul-verde de 496.5 nm y azul de 488.0 nm. La potencia del láser sobre la muestra se mantuvo en 10 mW. La dispersión Raman se recogió a través de un triple monocromador marca Jobin Yvon T64000 configurado en el modo sustractivo y acoplado a un microscopio (Olympus). Todos los espectros se midieron con el objetivo 50x lo que nos permitió abarcar un área de iluminación de  $\sim 79 \mu\text{m}^2$ . Para recoger la luz dispersada se utilizó un CCD (*charge-coupled device*) enfriado con nitrógeno líquido, cuyo ruido intrínseco por elemento es menor que un electrón por hora por elemento (ver Figura 3.9).

Todos los espectros se obtuvieron con una resolución (ancho de banda instrumental) de  $1.9 \text{ cm}^{-1}$  y una precisión en la longitud de onda o posición espectral del instrumento menor que  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Los estudios de la dispersión Raman y su evolución con la temperatura se realizaron con la ayuda de un criostato marca MMR Technology, Inc. en el intervalo de temperatura comprendido entre 70 y 580 K.

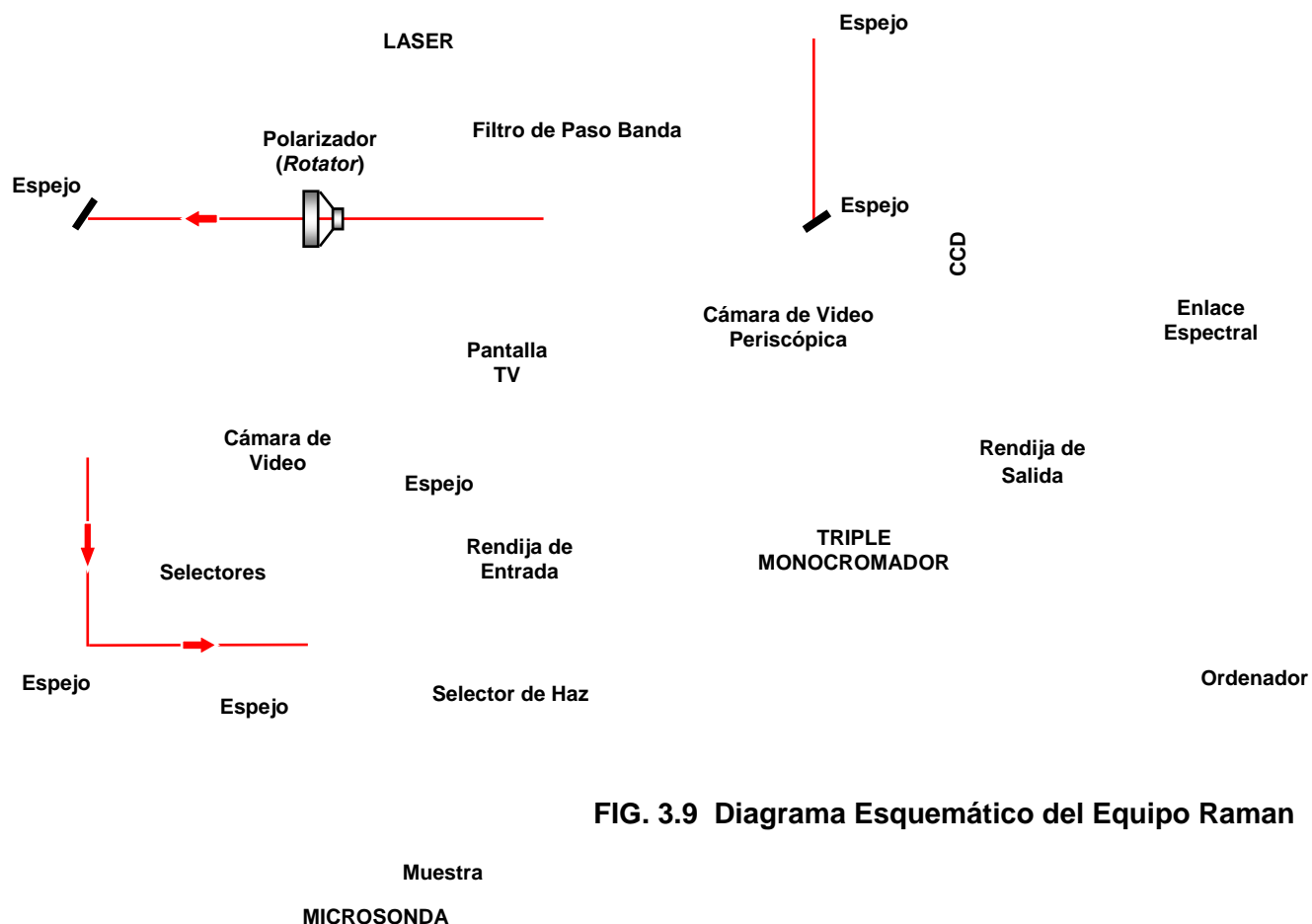


FIG. 3.9 Diagrama Esquemático del Equipo Raman

Para los monocristales estabilizados con itria,  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ , la luz entraba según su eje cristalográfico Z y polarizado a lo largo del eje X. La luz retrodispersada fue analizada en sus componentes paralelo (XX) y perpendicular (XY) con un polarizador. Siguiendo la notación S. P. S. Porto, los espectros se tomaron en la configuración  $Z(\text{XX})\bar{Z}$  y la  $Z(\text{XY})\bar{Z}$ . Para el caso de los monocristales estabilizados con calcia,  $\text{ZrO}_2\text{:CaO}$ , no se realizó ningún análisis de polarización del espectro Raman al no haberse orientado cristalográficamente. Los espectros Raman de las cerámicas y de los polvos se midieron a temperatura ambiente.

### 3.4 Tratamiento de Termo-Reducción

Los tratamientos termo-reductores se realizaron en diversas series de muestras. En todos los casos las muestras se colocaron dentro de una caja de grafito situada en la parte interior central de un horno horizontal que se mantuvo en una atmósfera inerte y a una cierta temperatura. Bajo estas condiciones, se trataron a 1070°C una serie de muestras por tiempos acumulativos entre 5 a 100 minutos, mientras que otra serie se trató durante períodos de tiempo más largos, entre 210 y 690 minutos.

Otras dos series de muestras, de Y-FSZ y Ca-FSZ, se redujeron mediante un único tratamiento a cada muestra, manteniendo la temperatura constante en 1040°C (isotermo) y variando el tiempo de reducción entre 5 y 210 minutos. Una última serie para los cristales de  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  fue térmicamente tratada manteniendo un tiempo constante de 5 minutos y variando la temperatura entre 910-1140°C.

Las muestras dentro de la caja de grafito primero se precalentaban por dos minutos en la boca del horno y luego se introducían dentro del horno. Transcurrido el tiempo de reducción, las muestras se enfriaron por dos métodos distintos. Las series con tiempos acumulativos de reducción se enfriaron lentamente moviendo la caja de grafito hasta el borde del horno y manteniéndola por dos minutos. Luego se colocaba en una rejilla de aluminio donde se enfriaba naturalmente hasta alcanzar temperatura ambiente. Las muestras que recibieron un solo tratamiento reductor se enfriaron rápidamente dejando caer la caja de grafito en un baño de nitrógeno líquido.

### 3.5 Bibliografía

- Bartram, R. H., & and Charpie, J. C. (1986). *Phys. Rev B*, 34, 2741.
- Bastin, J. A., Mitchell, E. W., & and Whitehouse, J. (1959). *British journal of Applied Physics*, 10, 412.
- Fox, M. (2004). *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press.
- Giesecke, P., Von der Osten, W., & and Röder, U. (1972). *Phys. Status Solidi B*, 51, 723.
- Guerney, R. W., & and Mott, N. F. (1939). *Trans. Faraday Soc.*, 35, 69.
- Henderson, B., & and Imbush, C. F. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford Science Publications.
- Henderson, B., & and Wert, J. E. (1977). *Defects in the Alkaline Earth Oxides*. Taylor & Francis LTD.
- Huang, K., & and Rhys, A. (1950). *Proc. Roy. Soc. A*. 204, 406.
- Kelly, C. S. (1979). *Phys. Rev. B*, 20, 5084.
- Kröger, F. A. (1948). *Some Aspects of the Luminescence in Solids*. Elsevier Publishing.
- Lax, M. (1952). *J. Chem. Phys.* 20, 1752.
- Markham, J. J. (1959). *Rev. Mod. Phys.*, 31, 956.
- Meyer, H. J. (1955). *Physica*, 21, 253.
- Mott, N. F. (1938). *Proc. R. Soc. London A*, 167, 384.
- Nazarewicz, W., Rolland, P., Da Silva, E., & and Balkanski, M. (1962). *Applied Optics*, 1, 3.

O'Rourke, R. C. (1953). *Phys. Rev.*, 91, 265.

Pankove, J. I. (1975). *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc.

Pryce, M. H. (1966). *Phonons*. R. W. H. Stevenson.

Schön, M. (1948). *Ann. Physik [6]*, 3, 343.

Seitz, F. (1939). *Trans. Faraday Soc.*, 35, 79.

Shulman, J. H., & and Compton, W. D. (1962). *Color Centers in Solids*. Pergamon Press Inc.

Von Hippel, A. (1936). *Z. Physik*, 101, 680.

Weissman, Y., & and Jortner, J. (1978). *Philos. Mag. B*, 37, 24.

Williams, F. E., & and Hebb, M. H. (1951). *Phys. Rev.* 84, 84, 1181.

“Escucho con atención a la gente que cree tener razón... pero prefiero seguir a la gente que tiene los resultados” (D. Trump)

## **PARTE      II                      RESULTADOS**





“Hay una grieta o defecto en todo, sólo así entra la luz” (L. Cohen)

## *Capítulo 4*

### *Absorción Óptica Ultravioleta/Visible*

#### **4.1 Introducción**

Como se ha mencionado anteriormente en los primeros dos capítulos, la circona pura se encuentra en fase monoclinica a temperatura ambiente y presenta un aspecto de polvo blanco. Cuando se mezcla y se hace reaccionar con un óxido metálico ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ) hasta alcanzar una estabilización parcial (*Partial Stabilized Zirconia*, PSZ), puede adquirir un color “crema” que depende de los agentes que se hayan añadido para mejorar el sinterizado de la cerámica. En la fase totalmente estabilizada (*Full Stabilized Zirconia*, FSZ), el óxido de circonio o circona se encuentra en fase cúbica, presentando un aspecto transparente similar al de otros monocristales iónicos puros. Esto se debe a que la banda prohibida tiene una anchura  $E_g > 3$  eV. Sin embargo, se ha visto que con tratamientos químico-reductores es posible que adquiera un color negro (absorción fuerte en el visible). Este ennegrecimiento ocurre tanto en los monocristales como en las muestras cerámicas policristalinas (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Aleksandrov, y otros, 1984) (Galinetto, Camagni, & Samoggia, 1992) (Thorp & BuckleY, 1973) (Azzoni & and Paleari, 1989) (Nagle, PaiVerneker, Petelin, & Groff, 1989). Las diferencias en el ennegrecimiento (tonalidad e intensidad) entre diferentes tipos de circonas se han relacionado con la presencia de dos bandas anchas de absorción óptica, una con el máximo situado en la zona ultravioleta (UV) y otra en la azul-verdosa

del espectro visible (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Aleksandrov, y otros, 1984) (Nagle, Paiverneker, Petelin, & Groff, 1989) (Bonola, Camagni, Chiodelli, & Samoggia, 1991) (Wright, Thorp, Aypar, & Buckley, 1973) (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Azzoni & Paleari, 1989) (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990). La banda de absorción centrada en  $\sim 500$  nm surge cuando las muestras se someten a fuertes tratamientos reductores (Tipo 2), mientras que la banda centrada en  $\sim 400$  nm aparece con tratamientos menos intensos (Tipo 1) (Bonola, Camagni, Chiodelli, & Samoggia, 1991). El tratamiento Tipo 2 consiste en calentar el cristal en una atmósfera reductora a temperaturas por encima de los 1673 K (1400°C) o bien cuando se aplica un campo eléctrico con un voltaje mayor de 40V. El tratamiento Tipo 1 se realiza reduciendo las muestras a temperaturas por debajo de 1473K (1200°C) o mediante una electro-reducción con voltajes menores de 40V. En ambos casos, el origen de estas bandas se ha atribuido a la presencia de centros de color, sin embargo, hasta ahora se encuentra cierta controversia en la identificación precisa del defecto.

En general, los centros de color en cristales iónicos aislantes son defectos cuyos niveles de energía están localizados dentro de la banda prohibida del material con una absorción característica en la región UV-visible del espectro. Estos defectos pueden dar lugar a emisiones luminiscentes. Un tipo particular de centro de color, el centro-F (vacante de oxígeno) y sus posibles estados perturbados por diferencias en el entorno local así como la ocupación electrónica, es especialmente importante para entender la conductividad iónica y las propiedades ópticas de estos materiales (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990).

En este trabajo se realiza un estudio para tratar de identificar estos centros, o defectos, que surgen mediante reducción Tipo 1 de monocristales cúbicos de circonita totalmente estabilizada. Para estudiar la cinética del ennegrecimiento se han llevado a cabo los siguientes tratamientos reductores en muestras monocristalinas de YSZ y CaSZ:

- Tratamientos Reductores Isotérmicos.
  - Tratamientos Acumulativos. Estudiar la evolución de la coloración en una muestra que ha recibido tratamientos reductores acumulativos.
  - Tratamientos No-Acumulativos. Estudiar la evolución de la coloración comparando muestras que han recibido un solo tratamiento reductor.
- Tratamientos Reductores Isócronos. Estudiar el efecto de la temperatura en la cinética de la coloración.

## 4.2 Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ Tratados Térmicamente

### 4.2.1 Tratamientos de Reducción Isotérmicos Acumulativos para $\text{CaSZ}$

Los cristales se sometieron a tratamientos térmicos reductores acumulativos a una temperatura fija y con diferentes períodos de tiempo. La muestra C1 es característica de tratamientos acumulativos con pequeños períodos de tiempo, mientras que la muestra C2 es típica de tratamientos acumulativos con largos períodos de tiempo (Ver Tabla 4.1). Ambas muestras se enfriaron de forma lenta, según se ha explicado en el capítulo anterior.

**Tabla 4.1 Desglose de los tratamientos reductores isotérmicos acumulativos a  $T=1343$  K ( $1070^\circ\text{C}$ ) en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ .**

Muestra	Tratamiento Reductor	Tiempo Acumulado
<b>C1</b>	0 minutos	0 minutos
	5 minutos	5 minutos
	5 minutos	10 minutos
	10 minutos	20 minutos
	80 minutos	100 minutos
<b>C2</b>	0 minutos	0 minutos
	210 minutos	210 minutos
	480 minutos	690 minutos

Los cristales, inicialmente son transparentes a la luz visible, y después del primer tratamiento termo reductor se colorearon con una tonalidad amarillo pálida, tornándose en los subsiguientes tratamientos acumulativos con una coloración amarronada más que amarillenta. Esta coloración tirando a marrón aparece más acusada en las muestras reducidas con periodos de tiempos más largos y cuyas curvas de absorbancia se dan en la Figura 4.1 y 4.2.

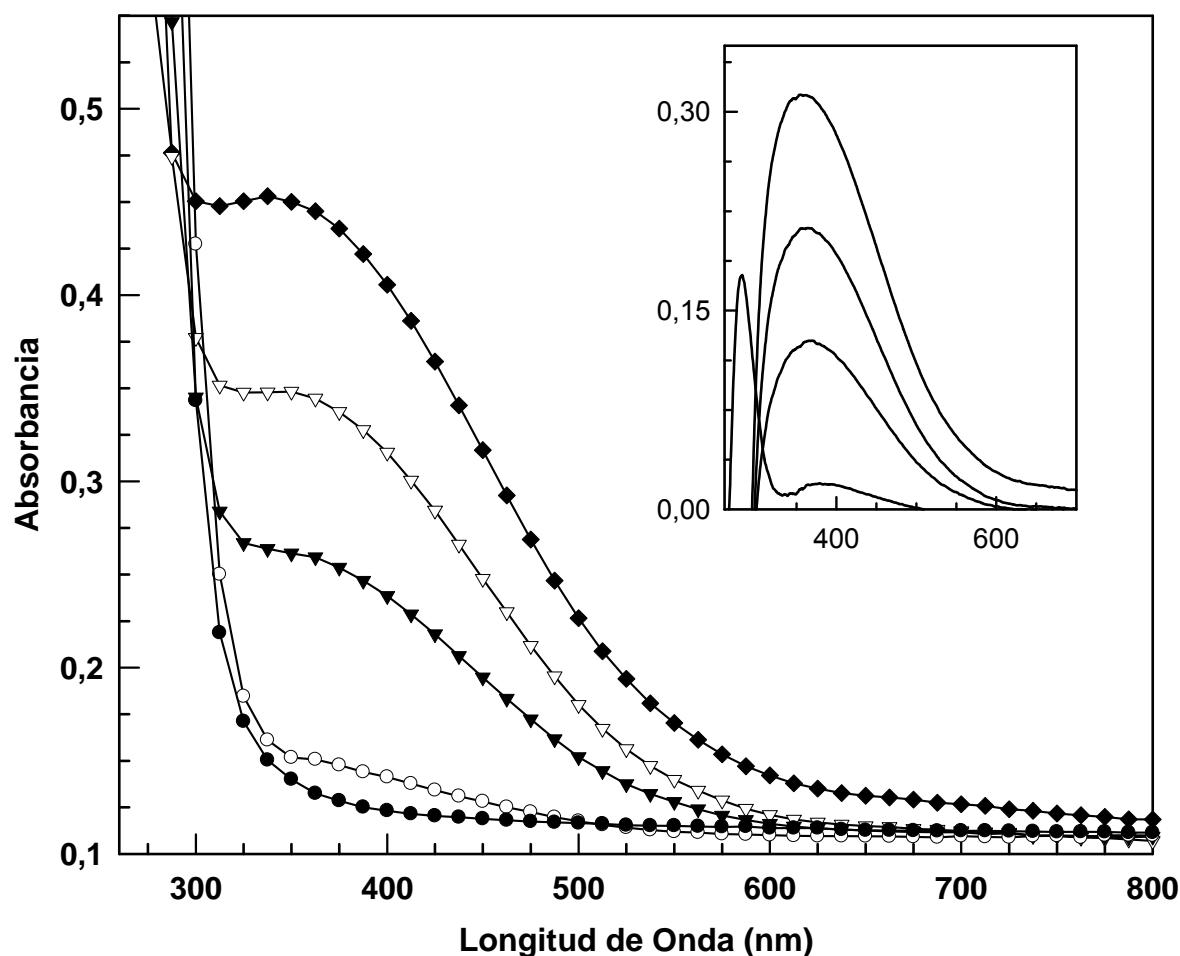


FIG. 4.1 Evolución del espectro de absorbancia de la muestra C1 con los tratamientos reductores.

● Sin tratar, ○ 5 minutos, ▼ 10 minutos, ▽ 20 minutos, ◆ 100 minutos. El gráfico en el interior de la figura representa la resta entre el espectro de absorbancia de la muestra C1 sin termo-reducir y sus espectros de absorbancia después de los tratamientos termo-reductores.

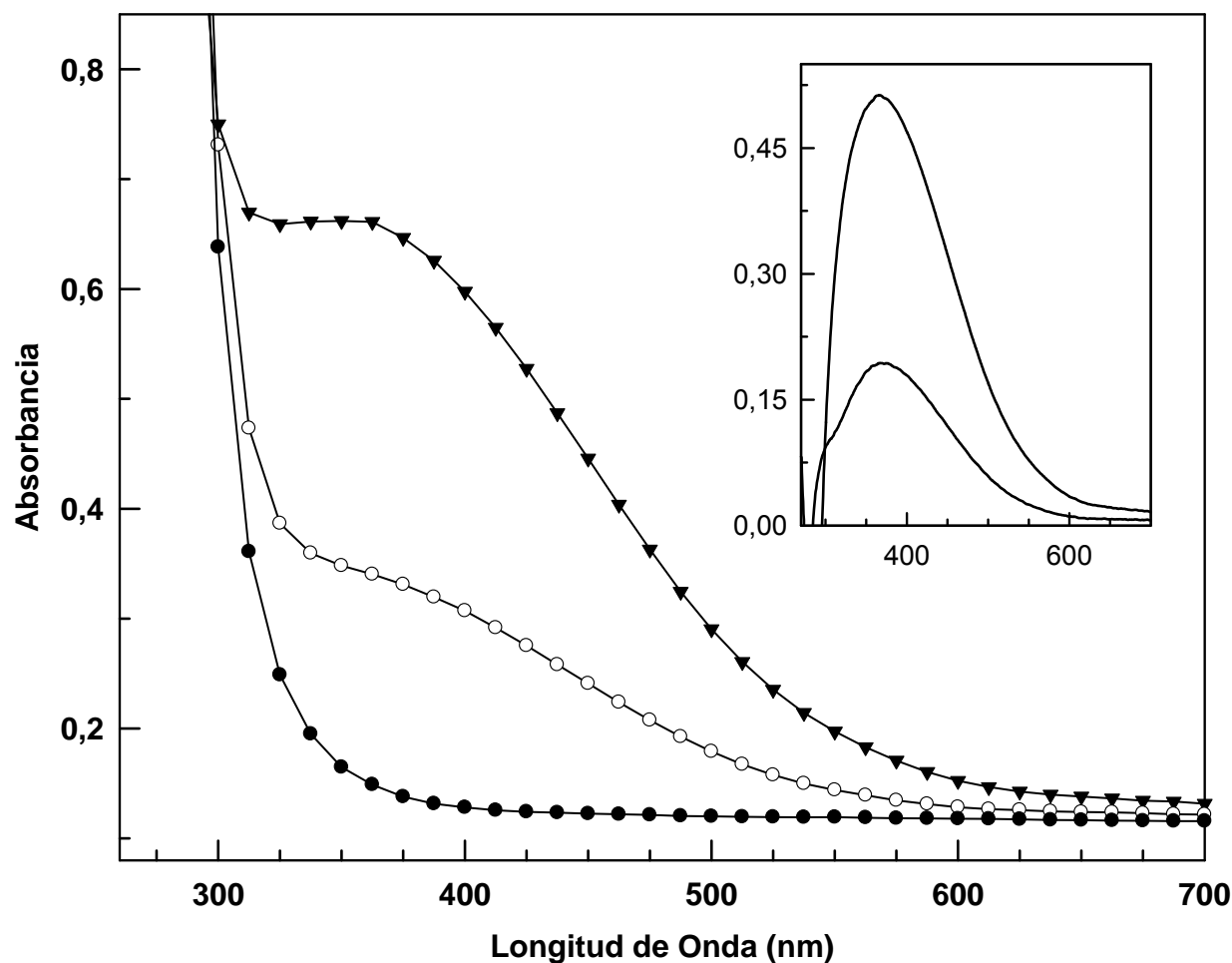


FIG. 4.2 Evolución del espectro de absorbancia de la muestra C2 con los tratamientos reductores.

● Sin tratar, ○ 210 minutos, ▼ 690 minutos. El gráfico en el interior de la figura representa la resta entre el espectro de absorbancia de la muestra C2 sin termo-reducir y sus espectros de absorbancia después de los tratamientos termo reductores.

Hemos visto que la coloración de las muestras está asociada a la aparición de una banda de absorción óptica ancha y asimétrica centrada en 365 nm (reducción Tipo 1) que tiende a crecer con el tiempo de tratamiento reductor; ver Figura 4.1 y 4.2. No obstante, se ha observado en la muestra C1 que

después de ciertos tratamientos acumulativos, por períodos de tiempo superiores a 30 minutos, se puede producir una decoloración parcial que se traduce en una variación de la absorbancia hacia posiciones iniciales y que en siguientes etapas de tratamiento, de tiempo acumulado mayor a 40 minutos, se puede recuperar. Un hecho que conviene señalar sobre la cinética de la coloración es que los tratamientos por períodos acumulativos durante un cierto tiempo total no son equivalentes a sus homólogos de una sola etapa de tratamiento. Lo cual se puede interpretar como que el defecto (o defectos) responsable(s) de la banda de 365 nm se vuelva(n) inestable(es) y tienda(n) a desaparecer durante el proceso de enfriamiento y calentamiento al que se ven sometidos los cristales. Esta hipótesis se apoya en los hechos de que varios investigadores han comunicado la posibilidad de eliminar los centros de color en muestras de YSZ reducidas, mediante tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Azzoni & Paleari, 1989).

El borde de absorción óptica de los cristales antes y después de los tratamientos termo-reductores se ha determinado a través de las curvas de transmitancia (Figura 4.3 y Figura 4.4). Se ha comprobado que las variaciones de coloración están relacionadas con un desplazamiento del borde de la banda de absorción del cristal. En la primera etapa del período de tratamiento, el borde de absorción se mueve a mayores longitudes de onda (menores energías), sin embargo en los subsiguientes tratamientos térmicos su movimiento es en sentido contrario es decir, hacia menores longitudes de onda (mayores energías) de forma consistente (ver resultados en la Tabla 4.2). Se ha determinado que mientras mayor sea el tiempo de reducción de este primer tratamiento, más pequeño será su desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (Ver Figura 4.3, 4.4 y 4.5).

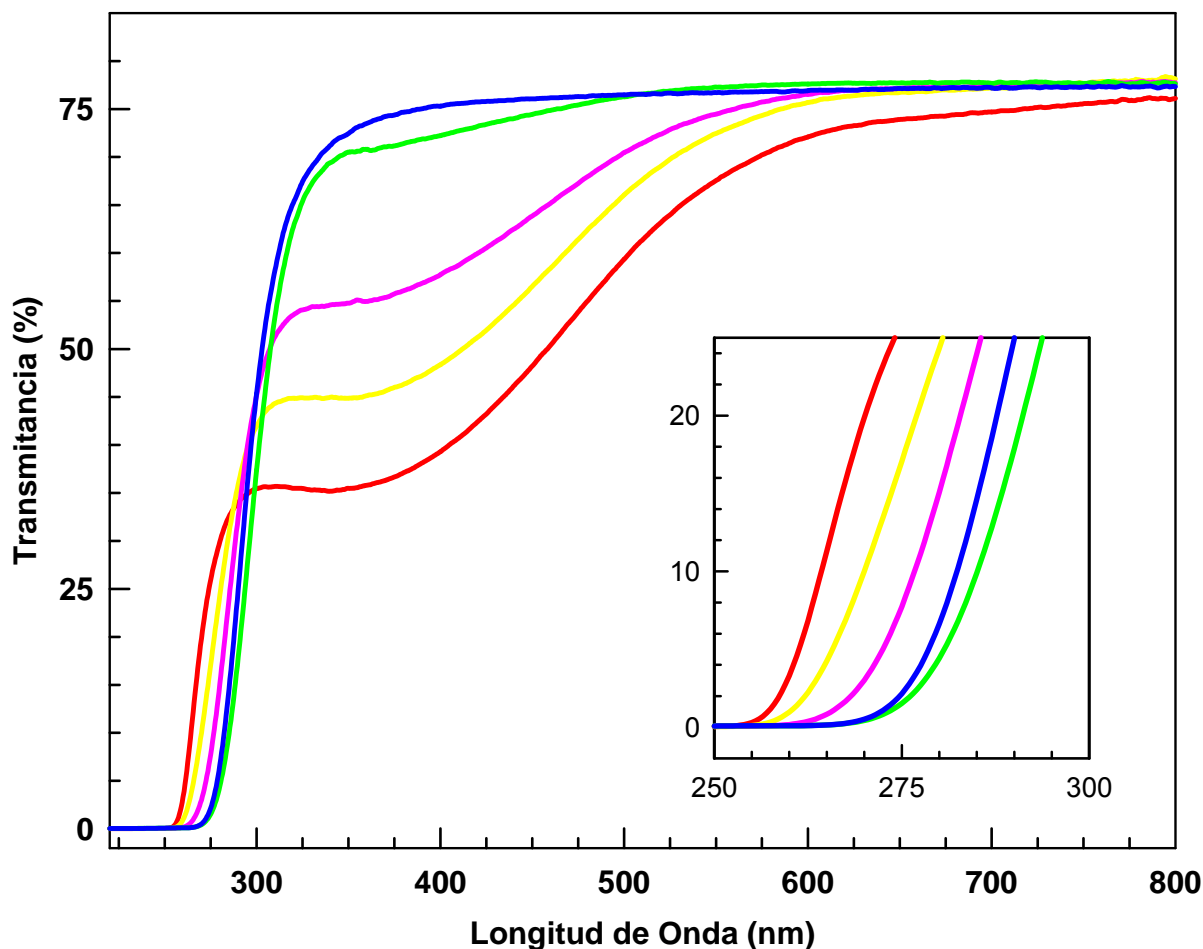


FIG 4.3 Evolución del espectro de transmitancia de la muestra C1 con los tratamientos reductores.

— Sin tratar, — 5 minutos, — 10 minutos, — 20 minutos, — 100 minutos. La

Tabla 4.2 Evolución del borde de absorción en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  bajo tratamientos reductores isotérmicos acumulativos a  $T=1343\text{ K}$  ( $1070^\circ\text{C}$ ).

Muestra	Tratamiento Reductor	Tiempo Acumulado	Borde de Absorción
C1	0 minutos	0 minutos	272,5 nm (4,55 eV)
	5 minutos	5 minutos	273,5 nm (4,53 eV)
	5 minutos	10 minutos	266,0 nm (4,66 eV)
	10 minutos	20 minutos	260,5 nm (4,76 eV)
	80 minutos	100 minutos	257,0 nm (4,82 eV)
C2	0 minutos	0 minutos	282,5 nm (4,389 eV)
	210 minutos	210 minutos	282,0 nm (4,397 eV)
	480 minutos	696 minutos	275,0 nm (4,509 eV)



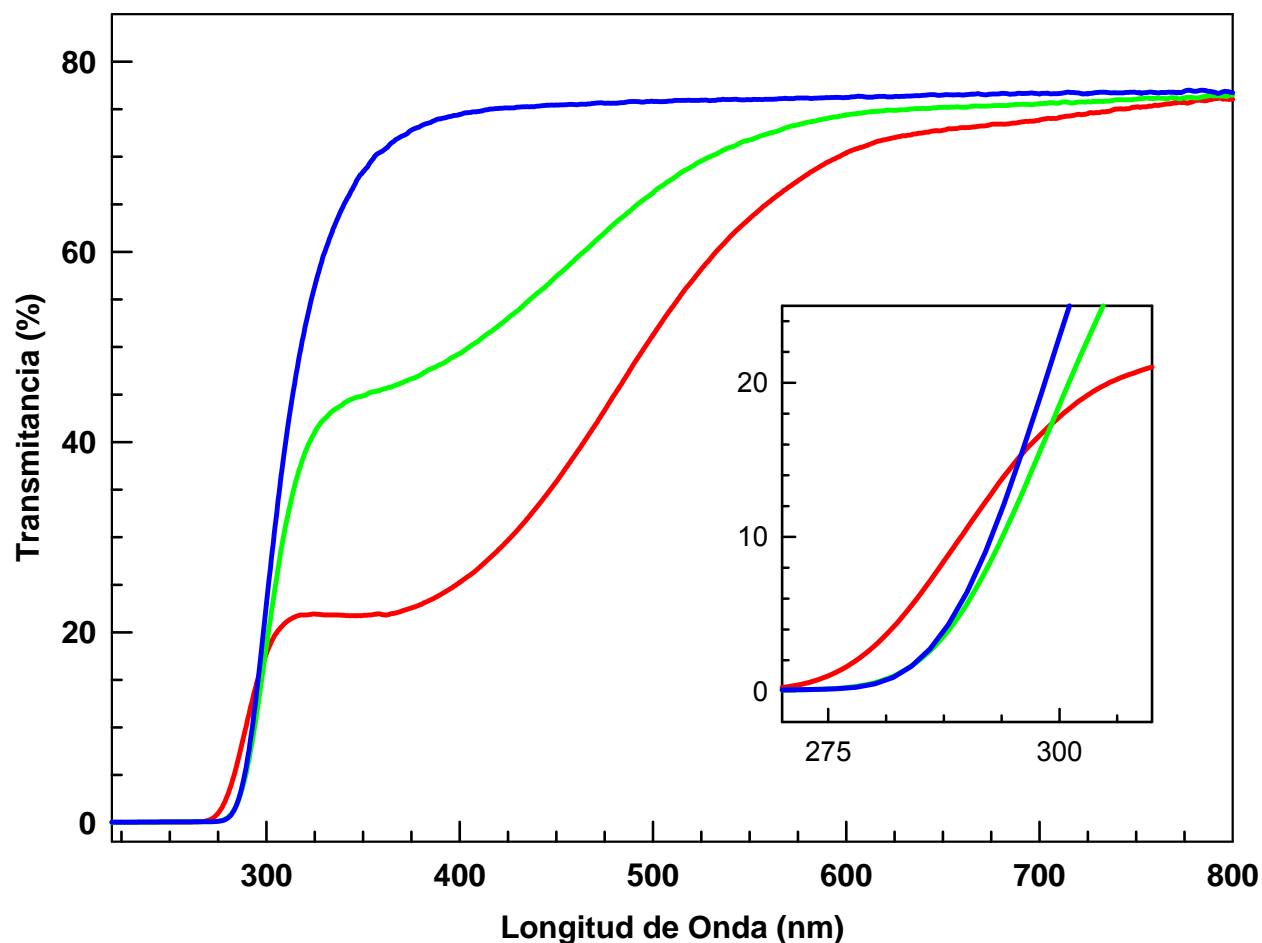


FIG 4.4 Evolución del espectro de transmitancia de la muestra C2 con los tratamientos reductores.

— Sin tratar, — 210 minutos, — 690 minutos. La figura interior es un detalle de la

Estudios similares realizados en muestras de YSZ dan cuenta de que al someter las muestras a tratamientos reductores hay un desplazamiento hacia menores longitudes de onda (mayores energías) (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Nagle, PaiVerneker, Petelin, & Groff, 1989) (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990), mientras que otros investigadores encuentran un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (menores energías) (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Aleksandrov, y otros, 1984) (Wright, Thorp, Aypar, & Buckley, 1973). El grupo que observa el desplazamiento hacia menores energías, contrario a lo que

observamos en nuestro trabajo, asocian la banda de 365 nm a cambios de estado de carga de impurezas como titanio, que puede existir como  $\text{Ti}^{3+}$  así como  $\text{Ti}^{4+}$ . Por otro lado, el grupo que observa el desplazamiento hacia mayores energías asocia, en general, la banda surgida por la coloración Tipo 1 centrada en 365 nm a cambios de estado de carga de defectos iniciales tipo centros-F.

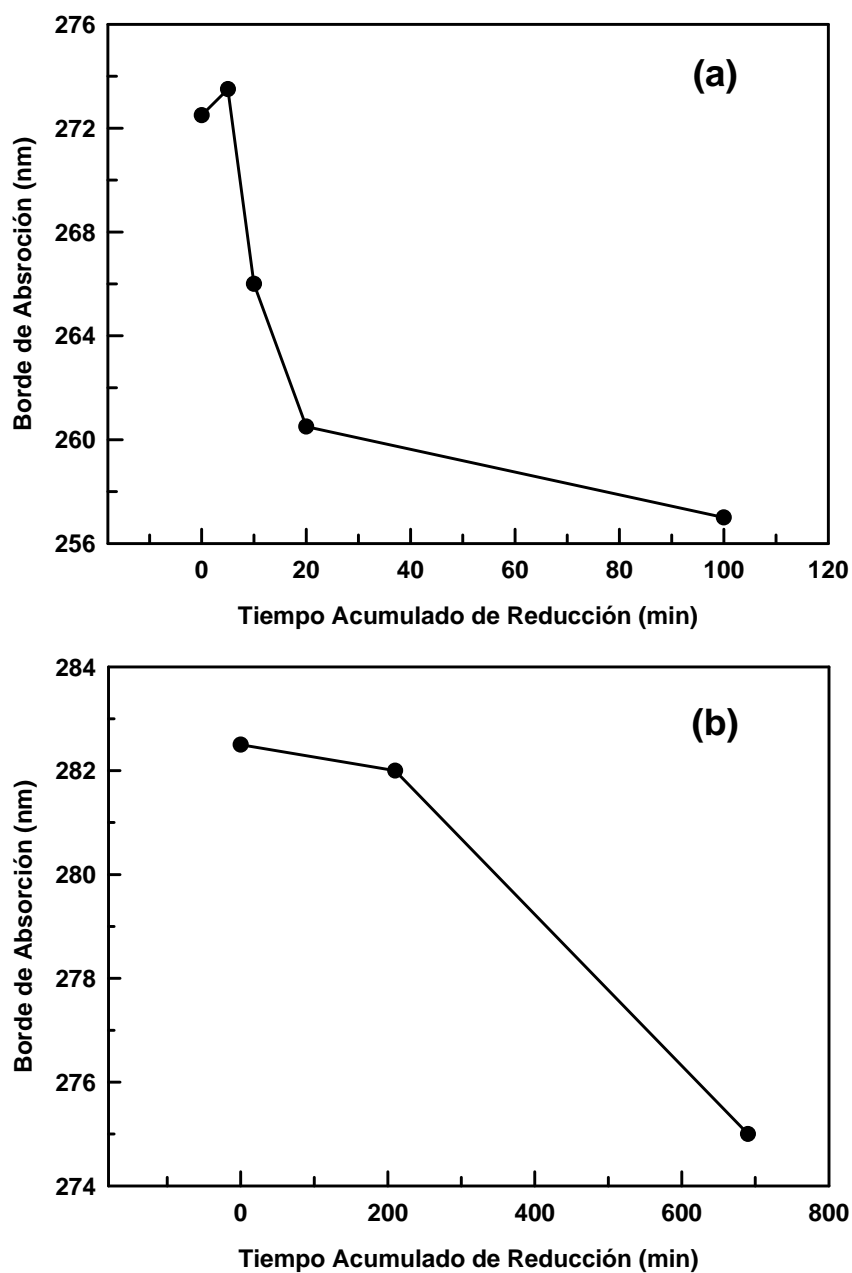


Figura 4.5 Evolución del borde de absorción con los tratamientos reductores para (a) C1, (b) C2.

Es importante mencionar que los grupos de investigación que observan un comportamiento del borde de absorción con la termo-reducción similar al observado por nosotros utilizaron muestras fabricadas por la misma compañía CERES que suministró los cristales estudiados en este trabajo (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Nagle, PaiVerneker, Petelin, & Groff, 1989) (Bonola, Camagni, Chiodelli, & Samoggia, 1991) (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990). Por otro lado, dos grupos de investigación independientes, Buchanan et al. (Buchanan & Pope, 1983) y Savoini et al. (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998), realizaron estudios para identificar impurezas presentes en monocristales YSZ adquiridos en la compañía CERES. Buchanan y Pole (Buchanan & Pope, 1983) establecen, basándose en estudios IR, que no existen impurezas capaces de colorear los cristales. El grupo de Savoini (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) realiza un análisis químico de los monocristales y no encuentran impurezas de Titanio en las muestras. Por lo tanto, nos decantamos por que la banda de 365 nm esté asociada a cambios de estado de carga de defectos inicialmente presentes tipo centros-F en el cristal y no a impurezas extrínsecas como Titanio.

### 4.2.2 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para CaSZ.

Para estudiar la evolución del coeficiente de absorción y el índice de refracción de los cristales con la coloración, se seleccionaron cinco muestras monocristalinas las cuales se sometieron a un solo tratamiento reductor (ver Tabla 4.3). Por conveniencia llamaremos a este grupo de muestras CaSZ-Serie1 (C1-j).

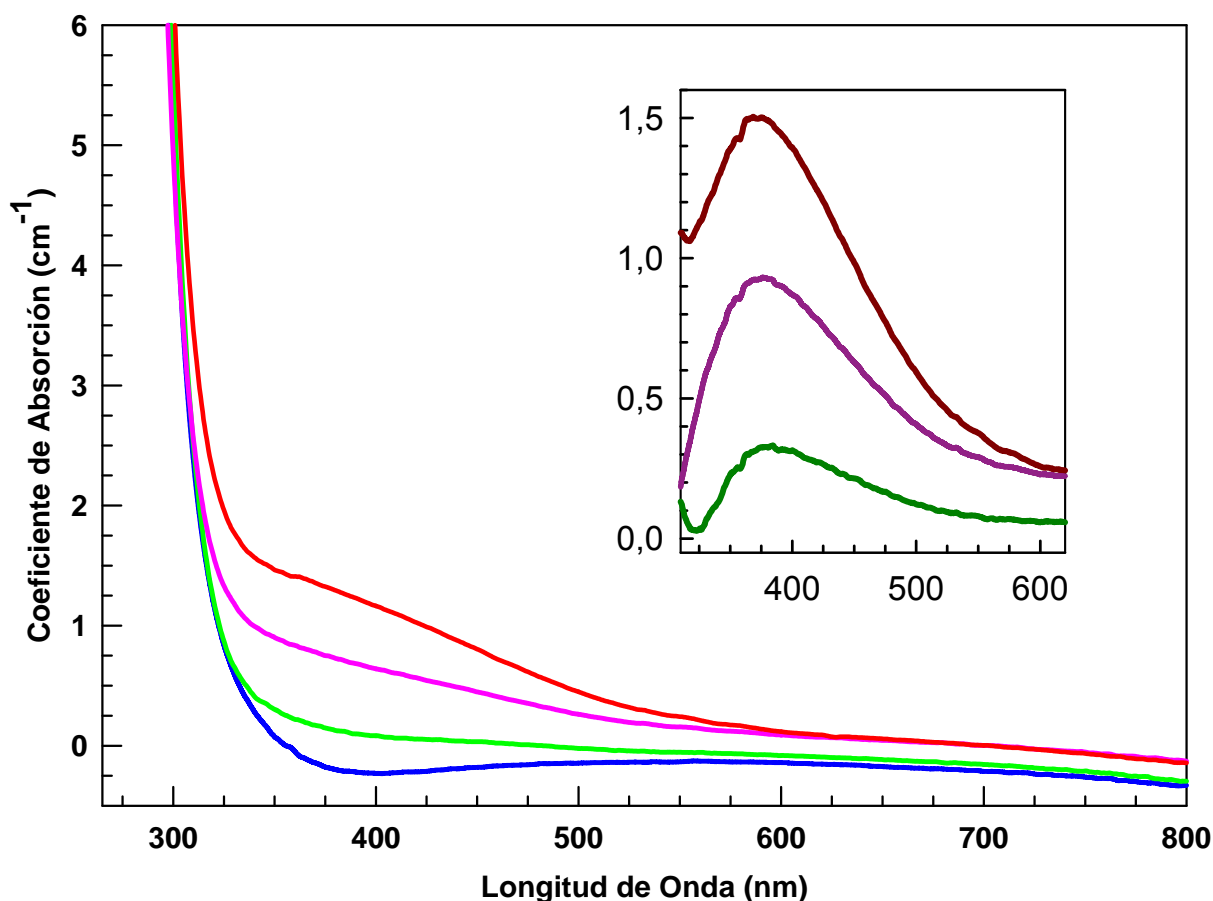
**Tabla 4.3 Tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1313$  K ( $1040^{\circ}\text{C}$ ) en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ .**

Muestra	Tratamiento Reductor
C1-1	0 minutos
C1-2	5 minutos
C1-3	10 minutos
C1-4	30 minutos
C1-5	100 minutos

**CaSZ-Serie 1**

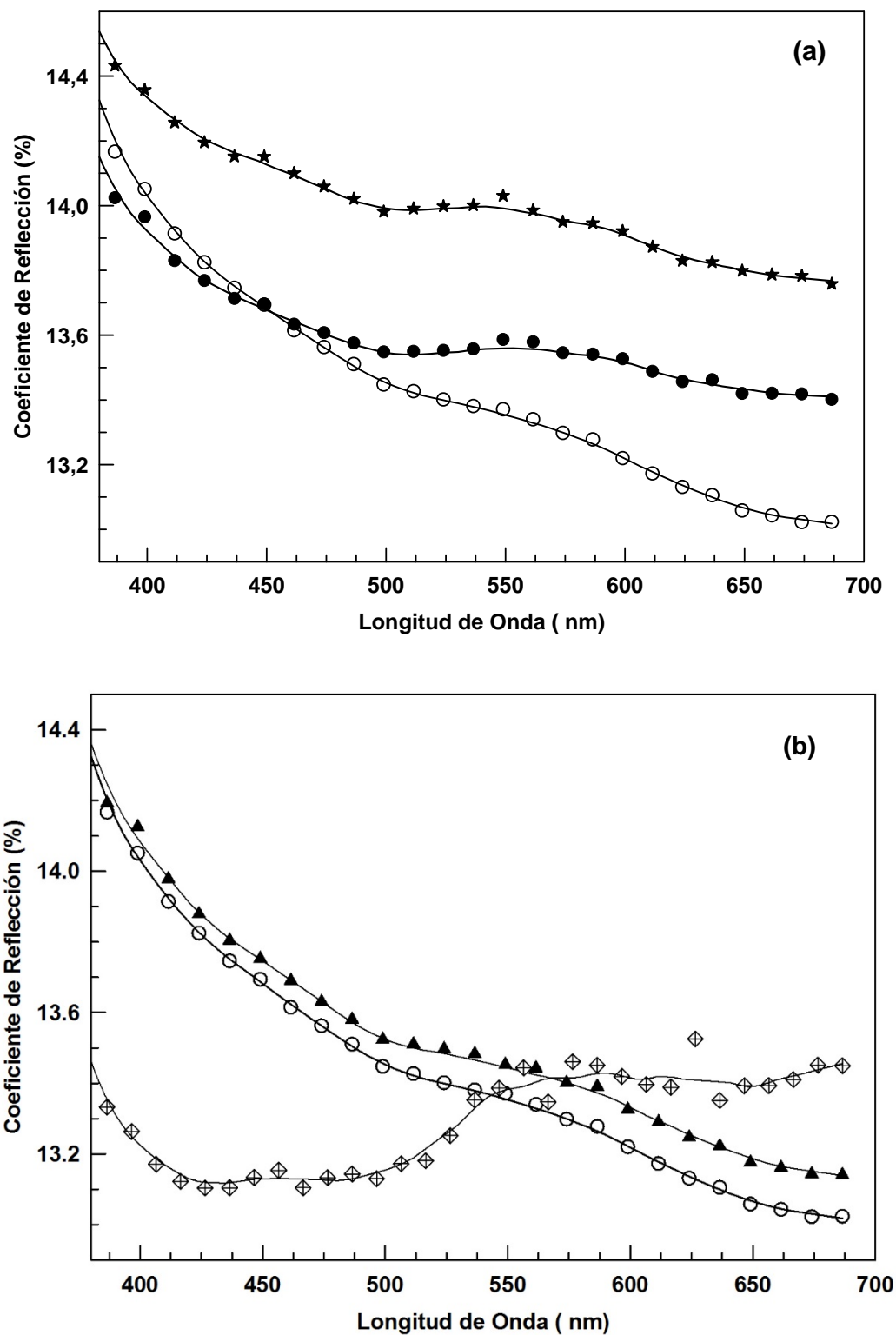
Se ha encontrado que la cinética de la coloración es similar al de nuestras muestras reducidas con tiempos acumulativos; en el primer período de 5 minutos la muestra se torna amarillenta mientras que en tratamientos reductores con tiempos superiores se vuelve marrón. La coloración de las muestras está asociada a la aparición de una banda con el máximo en 365 nm, similar a lo que observamos en las muestras anteriores de CaSZ para tiempos de reducción acumulativos. Sin embargo, el borde de absorción no sufre cambios significativos, y no es posible establecer una dirección definitiva de su movimiento.

Además de los espectros de transmitancia, se han medido los espectros de reflectancia de los cristales (CaSZ-Serie1) con el fin de calcular el coeficiente de absorción, para lo cual se necesita resolver la ecuación 3.30 por el método de Cardano (Schön, 1948) ya descrita en el capítulo 3. Los resultados para toda la serie de muestras se han dibujado en la Figura 4.6.



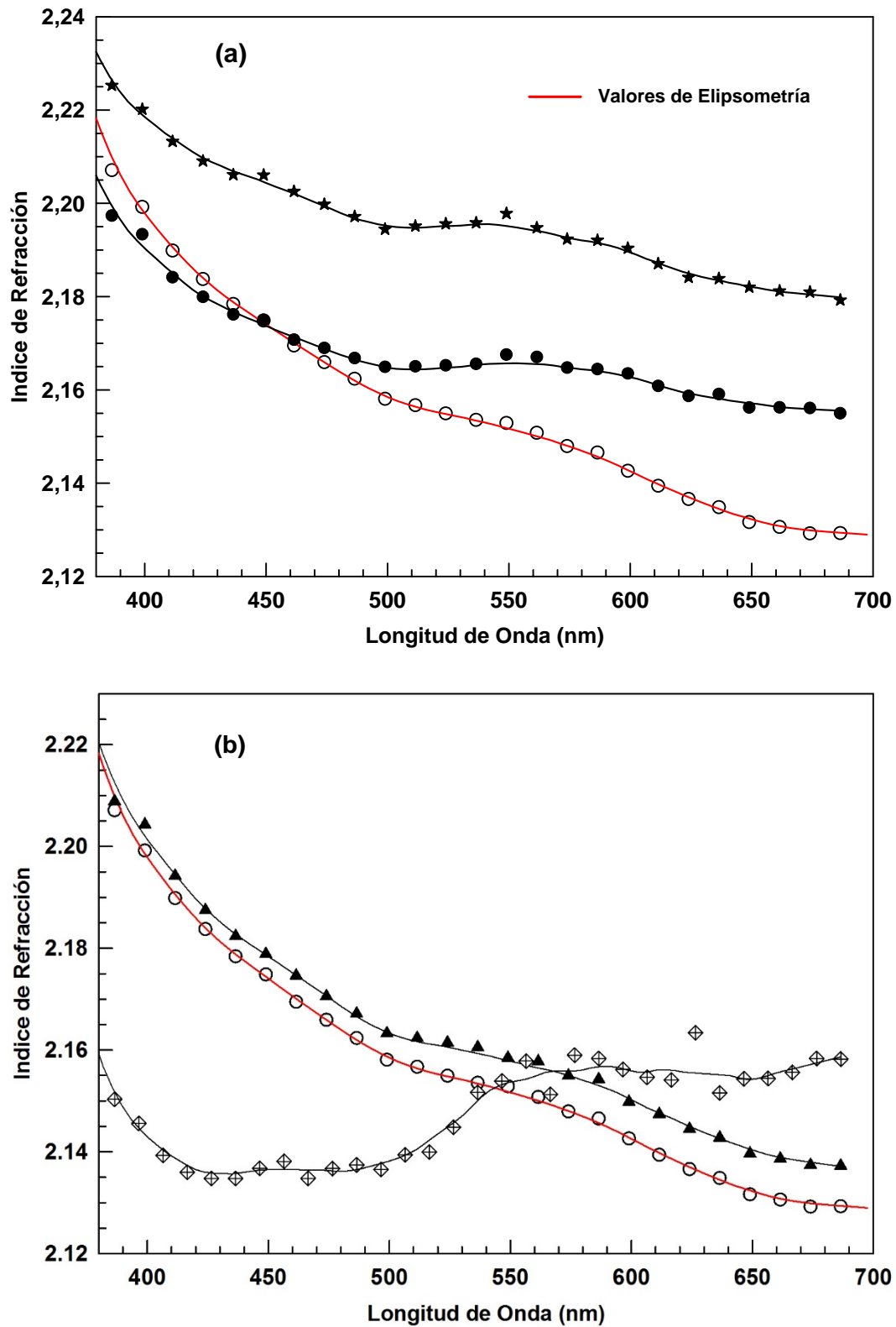
**FIG 4.6** Comparación del coeficiente de absorción de muestras de CaSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor. — Sin tratar, — 5 minutos, — 10 minutos, — 30 minutos. (CaSZ-Serie 1). El gráfico en el interior de la figura representa la resta entre el coeficiente de absorción de la muestra sin reducir y las muestras termo-reducidas.

La Figura 4.7 y 4.8 muestra el coeficiente de reflexión y el índice de refracción calculados para los monocristales CaSZ-Serie 1 obtenidos a partir del coeficiente de absorción. La línea roja en la Figura 4.8 representa los valores experimentales del índice de refracción tomados en la muestra de referencia con un elipsómetro. Observamos un excelente ajuste entre el índice de refracción obtenido a partir del coeficiente de absorción (círculos abiertos) y el obtenido experimentalmente con el elipsómetro (línea roja).



**FIG. 4.7** Comparación del coeficiente de reflexión de muestras de CaSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor. (a)  $\circ$  Sin tratar,  $\bullet$  10 minutos,  $\star$  100 minutos.

(b)  $\circ$  Sin tratar,  $\blacktriangle$  5 minutos,  $\diamond$  30 minutos. (CaSZ-Serie1). Las líneas negras continas solo sirven como guías.



**FIG. 4.8** Comparación del índice de refracción calculado a partir del coeficiente de absorción de muestras de CaSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor. (a) —○— Sin tratar, —●— 10 minutos, —★— 100 minutos. (b) —○— Sin tratar —▲— 5 minutos —◇— 30 minutos. (CaSZ-Serie1). Las líneas negras continuas solo sirven como guías y la línea roja — representa los valores de elipsometría.

Hemos comprobado que con fuertes tratamientos termo-reductores el índice de refracción de las muestras aumenta. Sin embargo, para tratamientos intermedios no se ha podido establecer un comportamiento claro en el índice de refracción de las muestras CaSZ termo-reducidas. Una posible explicación es la aparición de una fase metaestable en los cristales coloreados, que analizaremos más en detalle en el capítulo 7 de espectroscopia Raman.

### 4.3 Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Tratados Térmicamente

#### 4.3.1 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para YSZ

Las muestras monocristalinas estabilizadas con itria (YSZ) tienen la ventaja, con respecto a las estabilizadas con calcia (CaSZ), de estar cristalográficamente orientadas y de tener el mismo espesor. Se preparó una serie de cinco muestras a las que se les sometió a un solo tratamiento termo-reductor (ver Tabla 4.4) a la misma temperatura y bajo las mismas condiciones que para los cristales de CaSZ. Por conveniencia, la denominaremos YSZ-Serie1 (Y1-j).

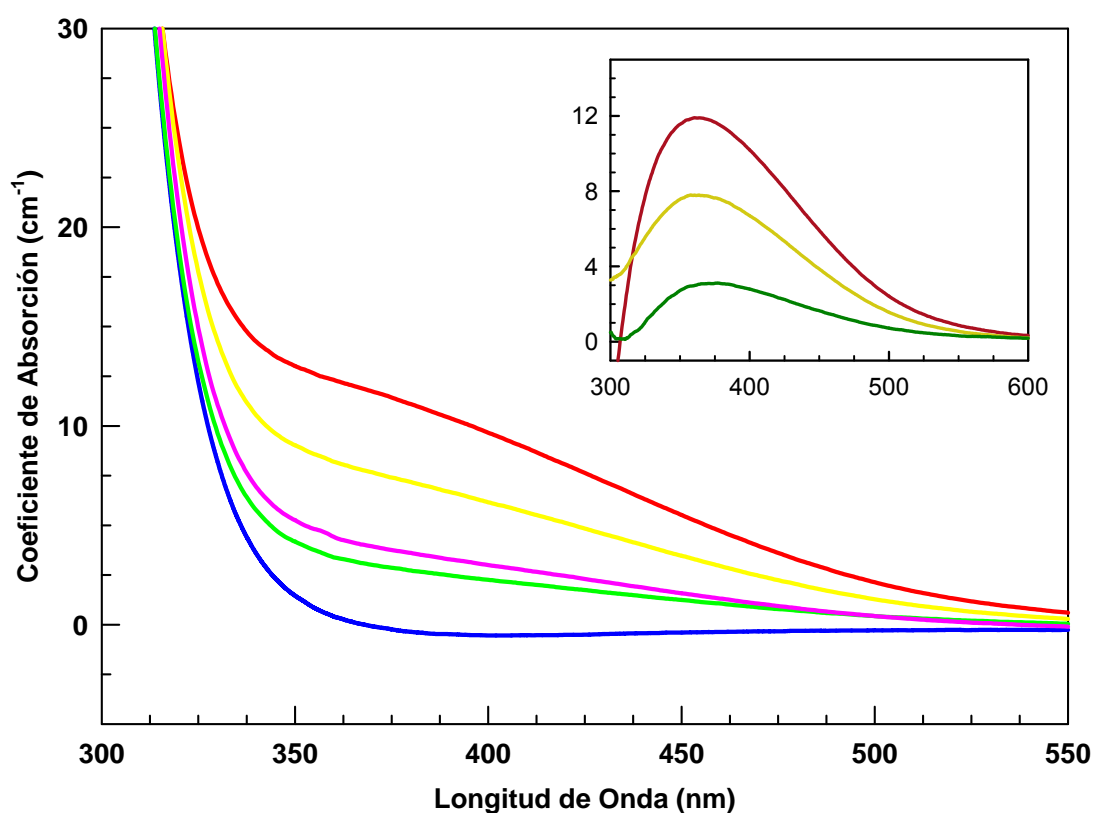
**Tabla 4.4 Tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1313\text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ) en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .**

Muestra	Tratamiento Reductor
Y1-1	0 minutos
Y1-2	5 minutos
Y1-3	10 minutos
Y1-4	100 minutos
Y1-5	210 minutos

YSZ-Serie 1

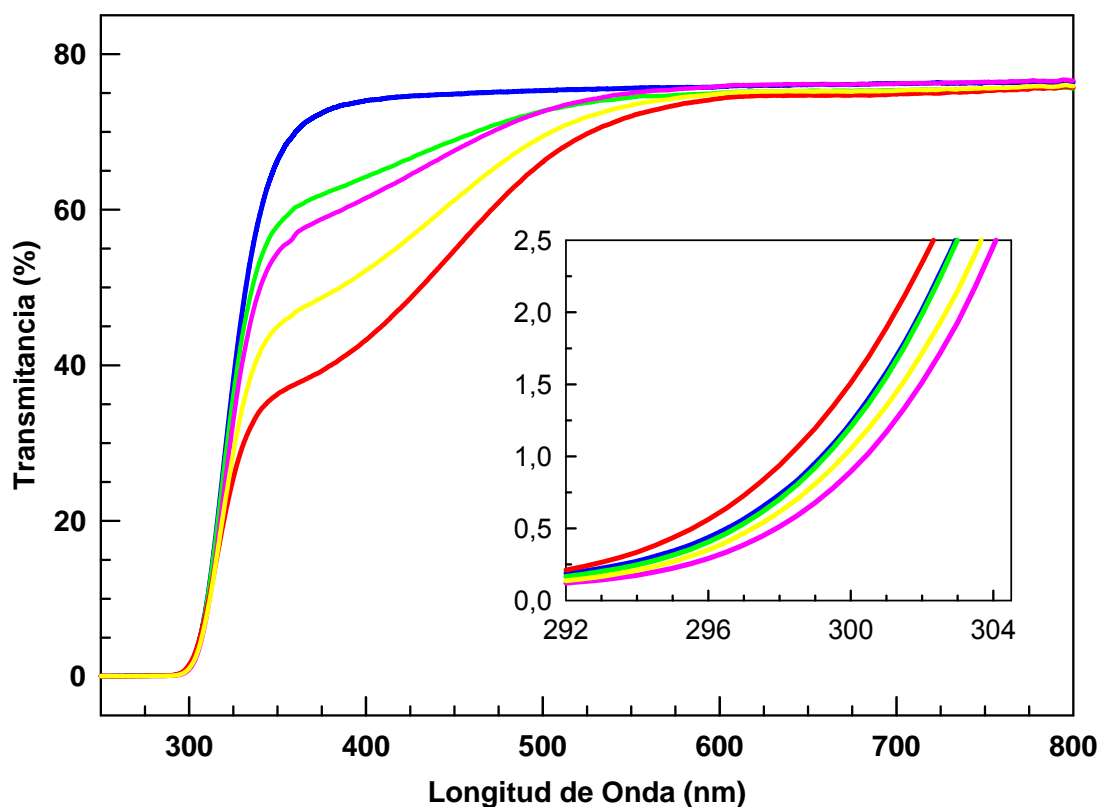


Vemos que hay grandes similitudes entre el comportamiento óptico de la serie YSZ-Serie 1 con el de CaSZ-Serie 1. En particular podemos decir que los cristales YSZ se vuelven amarillentos en el primer tratamiento reductor mientras que en los posteriores se vuelven de color marrón. Sin embargo, bajo el mismo tiempo de reducción las muestras YSZ adquieren una coloración más profunda que las de CaSZ. De los espectros de absorción óptica vemos que la coloración está asociada a la aparición de una banda asimétrica con el máximo en 365 nm, de forma análoga a la observada en las muestras termo-reducidas de CaSZ (ver Figura 4.9).



**FIG. 4.9** Comparación del coeficiente de absorción de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T = 1313\text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ). — Sin tratar, — 5 minutos, — 10 minutos, — 100 minutos, — 210 minutos. (YSZ-Serie 1). El gráfico en el interior de la figura representa la resta entre el coeficiente de absorción de la muestra sin reducir y los coeficientes de absorción de las muestras termo-reducidas.

Observamos en la Figura 4.9 que el tratamiento de 100 minutos produjo una coloración mayor que el tratamiento de 210 minutos. Esto posiblemente se deba a una disminución del rendimiento reductor debido al deterioro de la caja de grafito utilizada, donde se colocaba el monocristal a alta temperatura en una atmósfera de nitrógeno, disminuyendo la capacidad reductora y la coloración adquirida por la muestra.

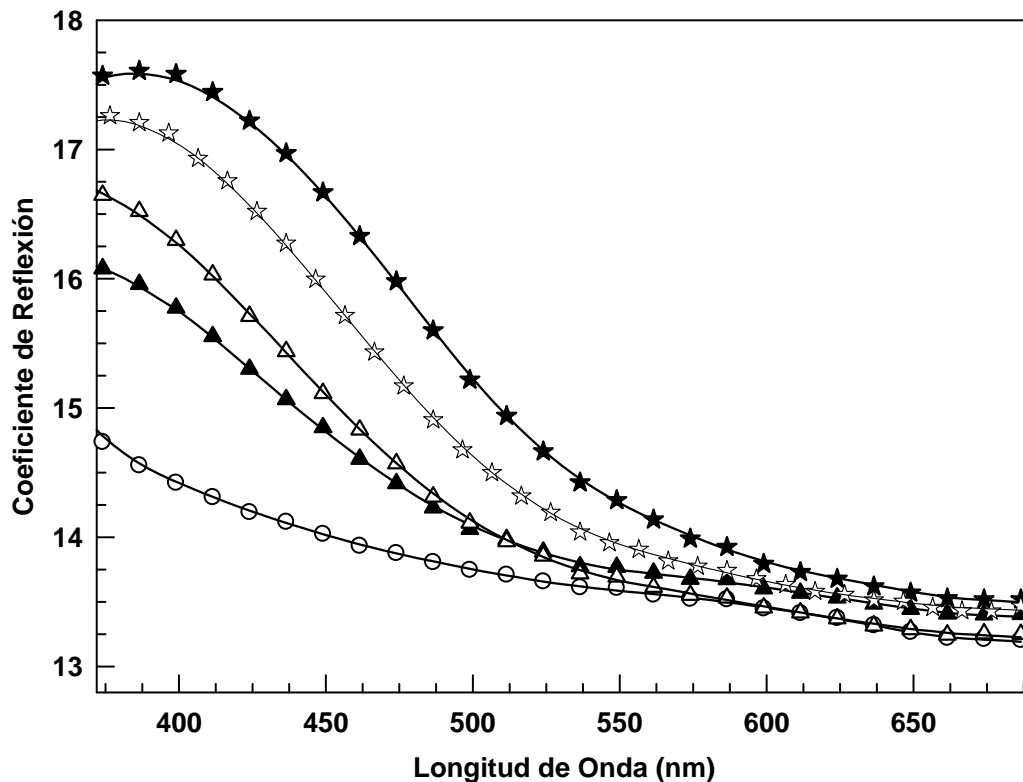


**FIG 4.10** Comparación del espectro de transmitancia de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T = 1313 \text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ). — Sin tratar, — 5 minutos, — 10 minutos, — 100 minutos, — 210 minutos. (YSZ-Serie1). El gráfico interior muestra un detalle de la

La Figura 4.10 presenta los espectros de transmitancia para la primera serie de YSZ. En este caso, el borde de absorción no sufre cambios reveladores, y no es posible establecer una dirección definitiva de su movimiento (ver resultados en la Tabla 4.5), similar a lo observado en CaSz-Serie 1. Con el fin de

esclarecer la cinética de la coloración en estas muestras, se realizó una segunda serie de tratamientos termo-reductores a una temperatura mayor a los 1313 K (1040 °C). Los resultados de este estudio se muestran más adelante en esta sección.

Los resultados experimentales de la transmitancia juntos con los de reflectancia de los cristales, se utilizaron para calcular el coeficiente de absorción, el coeficiente de reflexión y el índice de refracción (ver Figura 4.11 y 4.12) resolviendo la ecuación 3.30 por el método de Cardano (Schön, 1948) mencionado en el capítulo 3. En la zona comprendida entre 375 nm a 600 nm se observa un aumento progresivo del coeficiente de reflexión con el tiempo de reducción, mientras que para longitudes de onda mayores a 600 nm el coeficiente de reflexión permanece prácticamente invariable (ver Figura 4.11).



**FIG. 4.11 Comparación del coeficiente de reflexión de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T=1313$  K (1040°C).  $\circ$  Sin tratar,  $\blacktriangle$  5 minutos,  $\triangle$  10 minutos,  $\star$  100 minutos,  $\star$  210 minutos. (YSZ-Serie1). Las líneas negras continuas solo sirven como guías.**

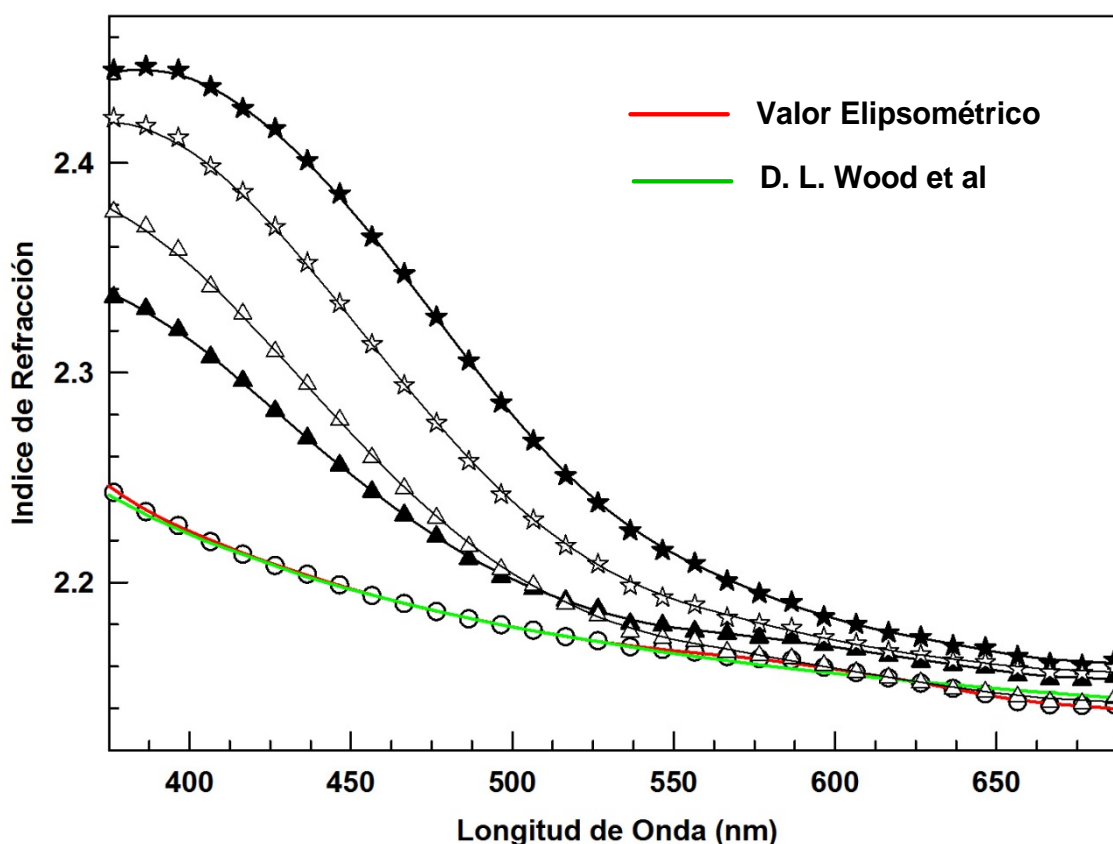


FIG. 4.12 Comparación del índice de refracción calculado a partir del coeficiente de absorción de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T=1313$  K ( $1040^{\circ}\text{C}$ ).  $\circ$  Sin tratar,  $\blacktriangle$  5 minutos,  $\triangle$  10 minutos,  $\star$  100 minutos,  $\star$  210 minutos. (YSZ-Serie1). La línea roja — representa los valores de elipsometría mientras que la línea verde — representa los valores obtenidos por el grupo de Wood et al. (D. L. Wood 1982). Las líneas negras continuas solo sirven como guías.

Este mismo comportamiento se observa en el índice de refracción, como muestra la Figura 4.12, en la que también se presentan los resultados experimentales del índice de refracción para la muestra sin tratar medido con un elipsómetro (línea roja). Además de nuestros valores experimentales, la Figura 4.12 muestra los resultados de Wood et al. (Wood & K., 1982) quienes midieron el índice de refracción entre 200 nm a 6.000 nm para muestras de YSZ sin reducir. Los valores del índice de refracción para  $\lambda=400$  nm y  $\lambda=587.6$  nm se muestran en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5 Evolución del borde de absorción y el índice de refracción para muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  bajo tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1313$  K ( $1040^\circ\text{C}$ ).**

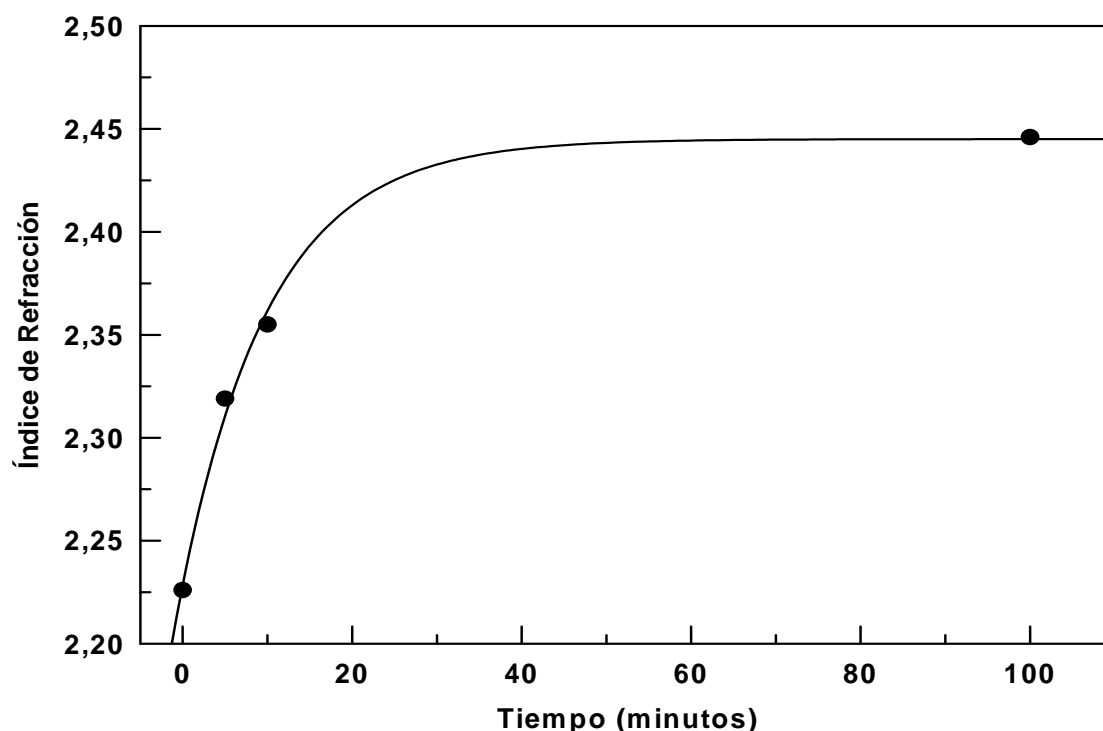
Muestra	Tratamiento Reductor	Borde de Absorción	Índice de Refracción $\lambda=400$ nm	Índice de Refracción $\lambda=587.6$ nm
Y1-1	0 minutos	299,5 nm	2,226	2,162
Y1-2	5 minutos	299,5 nm	2,319	2,173
Y1-3	10 minutos	300,5 nm	2,355	2,163
Y1-4	100 minutos	298,5 nm	2,446	2,189
Y1-5	210 minutos	300,0 nm	2,410	2,177

YSZ-Serie 1

En la Figura 4.13 se puede apreciar cómo evoluciona el índice de refracción con el tiempo de reducción para  $\lambda = 400$  nm. La línea que une los datos es un ajuste a la ecuación:

$$n(t) = 2,229 + 0,217(1 - e^{-0,095t}) \quad (4.1)$$

donde el primer término representa el índice de refracción del cristal sin tratar y el segundo término representa la razón de cambio con respecto al tiempo de reducción.



**FIG. 4.13 Evolución del índice de refracción a 400 nm de muestras de YSZ-Serie 1 con el tiempo de reducción a  $T=1313$  K ( $1040^\circ\text{C}$ ). La línea negra continua representa el ajuste a la ecuación (4.1).**

La concentración de centros de color generados en las muestras termo-reducidas se ha calculado utilizando la fórmula de Smakula modificada por Dexter (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) (Dexter, 1956):

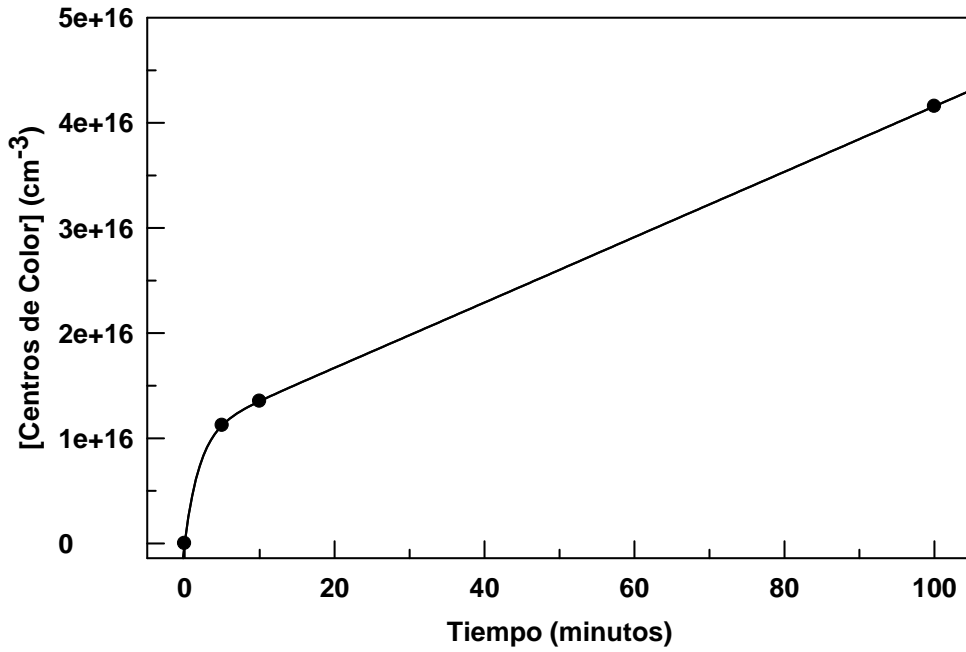
$$N_0(\text{cm}^{-3}) = 0,821 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2 f_0} \int \mu(E) dE \quad (4.2)$$

donde  $N_0$  es la concentración de centros de color por  $\text{cm}^3$ ,  $n$  es el índice de refracción, y  $f_0$  es la fuerza del oscilador óptico (*optical oscillator strength*). Para obtener el valor de la integral se tomó el área bajo las curvas del coeficiente de absorción (ver recuadro de Figura 4.9). Así mismo, se utilizaron los valores calculados del índice de refracción para cada caso y para  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , longitud de onda donde alcanza el máximo la banda de absorción surgida por la coloración. Basándonos en trabajos realizados en haluros alcalinos y  $\text{CaF}_2$  (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) (Silsbee, 1956) (Den Hartog, 1969) tomamos el valor de  $f_0 = 1$  para la fuerza del oscilador óptico, que es el valor estimado teórico para centros-F.

Los resultados obtenidos de la fórmula (4.2), los cuales representan la variación de la concentración de los centros de color con el tiempo de reducción, se han dibujado en la gráfica de la Figura 4.14. La línea que une los puntos representa un ajuste utilizando la expresión de Mitchell, Wiegand y Smoluchowski (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) para la cinética de la coloración en KCl por rayos-X:

$$F = f_i + f_g = a(1 - e^{-bt}) + ct - (c/d)(1 - e^{-dt}) \quad (4.3)$$

donde  $F$  es la concentración de centros-F proveniente de las vacantes inicialmente presentes en el cristal ( $f_i$ ) y las vacantes generadas por rayos-X ( $f_g$ ). El parámetro  $a$  representa la densidad inicial de vacantes,  $b$  y  $d$  representan la razón de captura de los electrones, y finalmente  $c$  la razón constante de generación de vacantes por rayos-X.



**FIG. 4.14** Concentración de centros de color versus el tiempo de reducción para muestras de YSZ a 1313 K (1040°C). (YSZ-Serie 1). La línea negra continua representa el ajuste a la ecuación (4.3)

La ecuación resultante que representa el ajuste de la Figura 4.14 es:

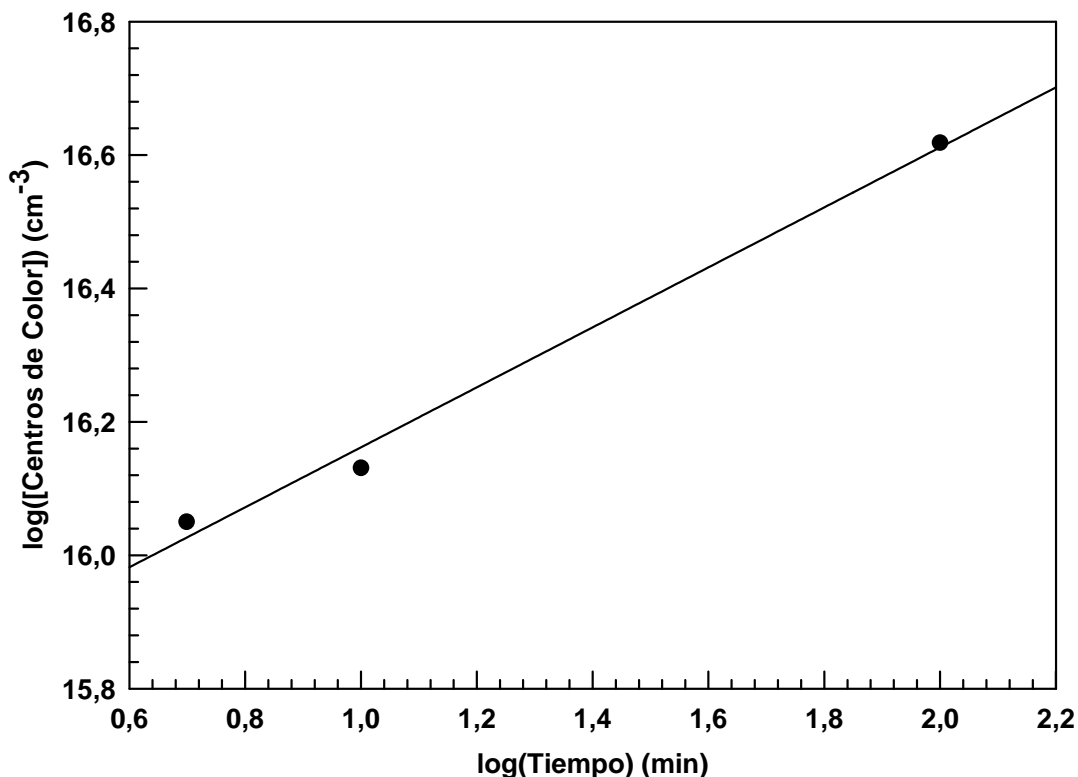
$$F = 1.047 \times 10^{16} (1 - e^{-0.51t}) + 3.109 \times 10^{14} t \quad (4.4)$$

Note que el último término de la ecuación de Mitchell et al. (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) desaparece en el ajuste. Según esta expresión la densidad inicial de vacantes en el cristal sería del orden de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , baja si la comparamos con las vacantes generadas en el proceso de estabilización ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Nagle, PaiVerneker, Petelin, & Groff, 1989) (Wright, Thorp, Aypar, & Buckley, 1973). La razón de captura de electrones sería 1 electrón cada dos minutos y la razón de aumento en la coloración con el tiempo de reducción del orden de  $\sim 10^{14}$  centros de color /minuto·cm<sup>3</sup>.

En un trabajo de investigación similar, Ben-Michael et al. (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) intentan establecer una correlación entre la

concentración de centros de color ( $[C_{\text{COLOR}}]$ ) y la concentración de centros paramagnéticos ( $[C_{\text{ESR}}]$ ) generados en cristales YSZ sometidos a tratamientos termo-reductores. Encuentran un efecto de saturación en  $[C_{\text{ESR}}]$  que no ocurre en  $[C_{\text{COLOR}}]$  y establecen que los centros responsables de la coloración intensa (Tipo 2) a bajas presiones parciales de oxígeno no son centros ESR. En nuestro trabajo de investigación no observamos esta coloración intensa asociada a la aparición de una banda de absorción centrada en  $\sim 500$  nm.

Por otro lado, concluyen que los centros de color y los centros paramagnéticos producidos en muestras YSZ por la reducción a bajas presiones parciales de oxígeno, asociados a la aparición de la banda centrada en  $\sim 365$  nm (reducción Tipo 1), son los mismos. También proponen una dependencia lineal entre el  $\log_{10}(\text{concentración})$  y el  $\log_{10}(\text{presión parcial de oxígeno})$  para ambos centros y la pendiente de ambas gráficas es aproximadamente igual, 0,45. Con el fin de comparar nuestros resultados con los de Ben-Michael et al. (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991), se dibuja en la Figura 4.15 la  $[C_{\text{COLOR}}]$  versus el tiempo de reducción en escala logarítmica de la serie 1 de YSZ.



**FIG. 4.15** Concentración de centros de color versus el tiempo de reducción para muestras de YSZ a 1313 K (1040°C) en escala logarítmica. (YSZ-Serie 1). La línea negra continua representa el ajuste lineal.

Estudios Mediante Espectroscopias Ópticas de Defectos Cristalinos de tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y CaO



Un ajuste lineal nos proporciona una pendiente de 0,45 igual a la reportada por el grupo de Ben-Michael et al. (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991). Es importante resaltar, que cuando Ben-Michael et al. (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) comparan sus gráficas de  $\log_{10}([C_{\text{ESR}}])$  vs  $\log_{10}(\text{PO}_2)$  y  $\log_{10}([C_{\text{COLOR}}])$  vs  $\log_{10}(\text{PO}_2)$  se dan cuenta de que hay una pequeña diferencia en las pendientes, que adjudican a errores experimentales. Corrigen esta diferencia asignando el valor de  $f_o = 0,01$  para la fuerza del oscilador óptico en la ecuación (4.2).

Más recientemente, Azzoni et al. (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) en otro trabajo de investigación, utiliza la fórmula de Smakula para calcular  $f_o$  para muestras de YSZ reducidas utilizando espectros de absorción y medidas experimentales de  $[C_{\text{ESR}}]$ . Observa, al igual que en nuestro trabajo, la banda centrada en  $\sim 365$  nm asociada al tratamiento químico reductor Tipo 1 y obtiene un valor de 0,03 para la fuerza del oscilador armónico.

A fin de comparar los resultados de estos dos grupos de investigadores con los nuestros, utilizamos la ecuación (4.2) y los valores de  $f_o$  reportados por Ben-Michael et al. y Azzoni et al. (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) para calcular la concentración de defectos generados en nuestras muestras. Las gráficas se ajustaron utilizando la ecuación de Mitchel et al. (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) y los valores de ajuste resultantes son:

$$F = 1,047 \times 10^{18} (1 - e^{-0,51t}) + 3,11 \times 10^{16} t \quad f_o = 0,01 \quad (4.5)$$

$$F = 3,49 \times 10^{17} (1 - e^{-0,51t}) + 1,04 \times 10^{16} t \quad f_o = 0,03 \quad (4.6)$$

Observamos en las ecuaciones (4.4)-(4.6) que el parámetro que representa la razón de captura de los electrones se mantiene invariable frente al valor de  $f_o$ . Por otro lado, el parámetro  $a$  (densidad de inicial vacantes en el cristal) tampoco

se acerca al que cabría esperar. Para obtener más información sobre la dinámica de la coloración en los monocristales se prepararon dos nuevas series de tratamientos reductores cuyos resultados se presentan a continuación.

Se preparó una segunda serie de tratamientos termo-reductores para muestras de YSZ (YSZ-Serie 2) (Y2-j) a 1363 K (1090°C) con el fin de aclarar el movimiento del borde de absorción. Los detalles se muestran en la Tabla 4.6.

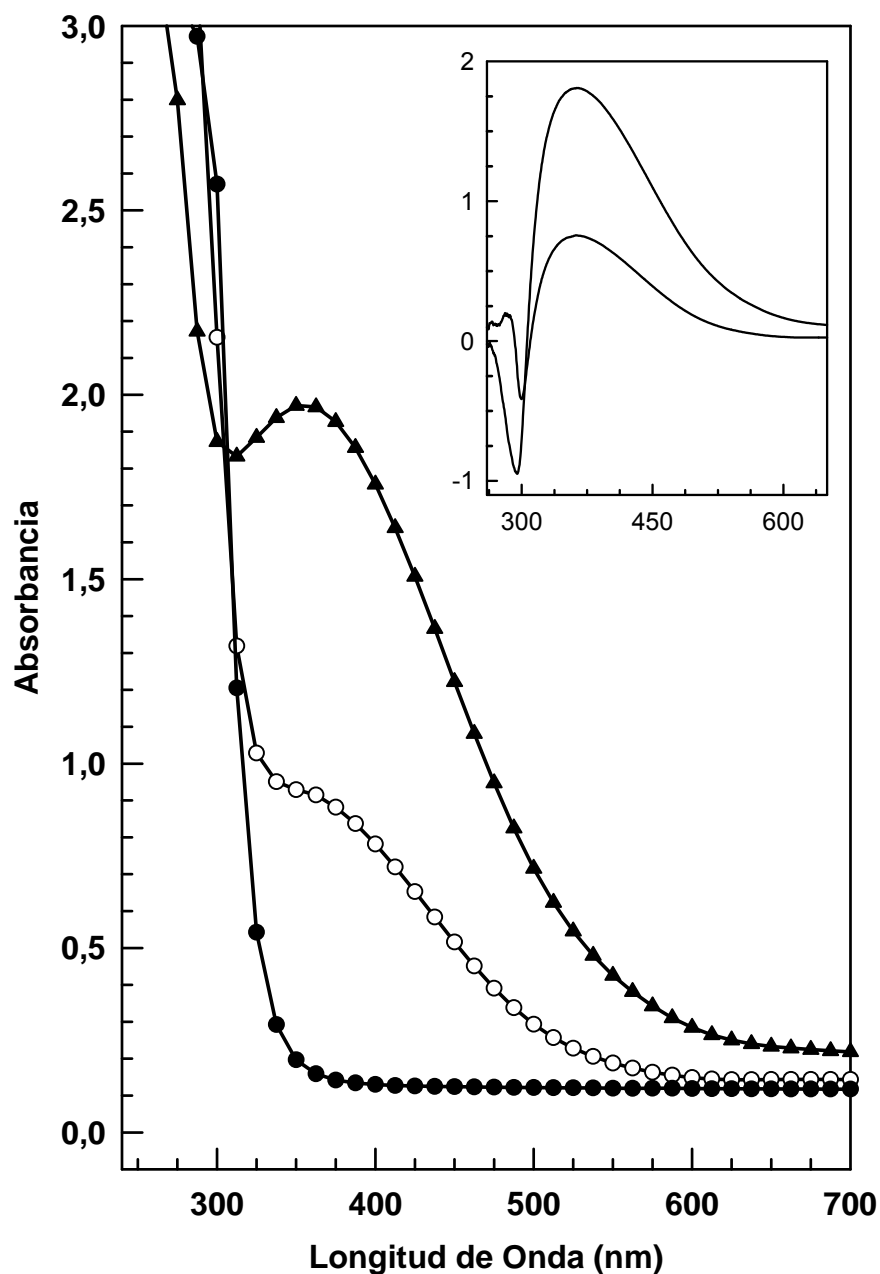
**Tabla 4.6 Tratamientos reductores isotérmicos a T=1363 K (1090°C) en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .**

Muestra	Tratamiento Reductor
Y2-1	0 minutos
Y2-2	10 minutos
Y2-3	215 minutos

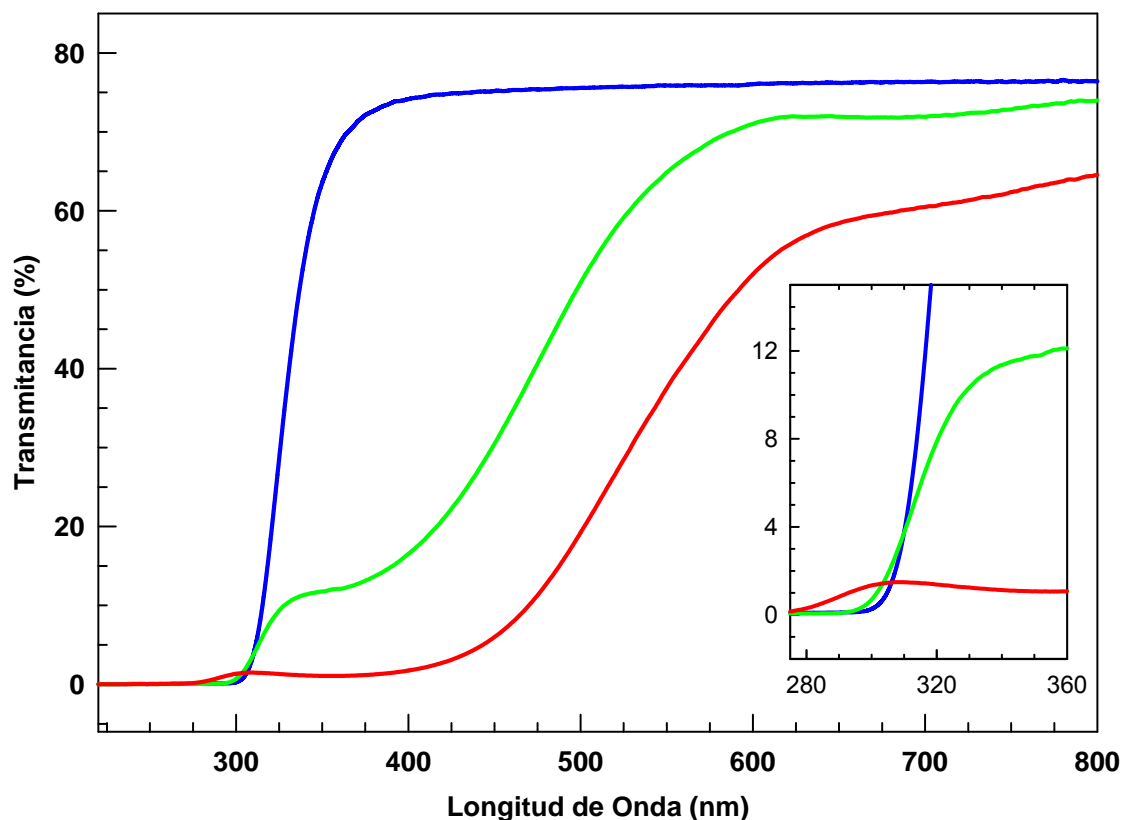
**YSZ-Serie 2**

La cinética de la coloración es similar a lo observado anteriormente, los cristales se colorean desde amarillo hasta marrón y aparece una banda de absorción centrada en ~365 nm. Sin embargo, si comparamos para los mismos tiempos de reducción las series YSZ-Serie 1 y YSZ-Serie 2 la coloración adquirida es significativamente mayor en la serie 2 (ver Figura 4.16).

El borde de absorción en la serie 2 se mueve hacia menores longitudes de onda (mayores energías) desde el primer tratamiento reductor, similar a lo reportado por PaiVerneker et al. y Nagle et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Nagle, PaiVerneker, Petelin, & Groff, 1989); ver Figura 4.17. Aparentemente, la fluctuación del borde de absorción que ocurre en tratamientos débiles se elimina si reducimos los cristales a una temperatura igual o mayor que 1363 K (1090°C) y con tiempos de tratamiento mayores a 5 minutos. De hecho, en un trabajo de investigación similar se ha reportado que la reducción Tipo 2 solo se obtiene al reducir las muestras a una temperatura mayor de 1573 K (1300°C) (Aleksandrov, y otros, 1984).



**FIG 4.16** Comparación del espectro de absorción de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T=1363\text{ K}$  ( $1090^{\circ}\text{C}$ ).  $\bullet$  Sin tratar,  $\circ$  10 minutos,  $\blacktriangledown$  215 minutos. (YSZ-Serie 2). El recuadro interior representa la resta entre el espectro de absorción de la muestra sin reducir y los espectros de absorción de



**FIG 4.17** Comparación del espectro de transmitancia de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T=1363$  K ( $1090^{\circ}\text{C}$ ). — Sin tratar, — 10 minutos, — 215 minutos.

(YSZ-Serie 2). El recuadro interior es un detalle de la transmitancia en el intervalo de 280 a 360 nm.

Los espectros de transmitancia y reflectancia se han utilizado para calcular el coeficiente de absorción, el coeficiente de reflexión, así como del índice de refracción (ver Figuras 4.18-4.20) por el método descrito anteriormente en capítulo 3.

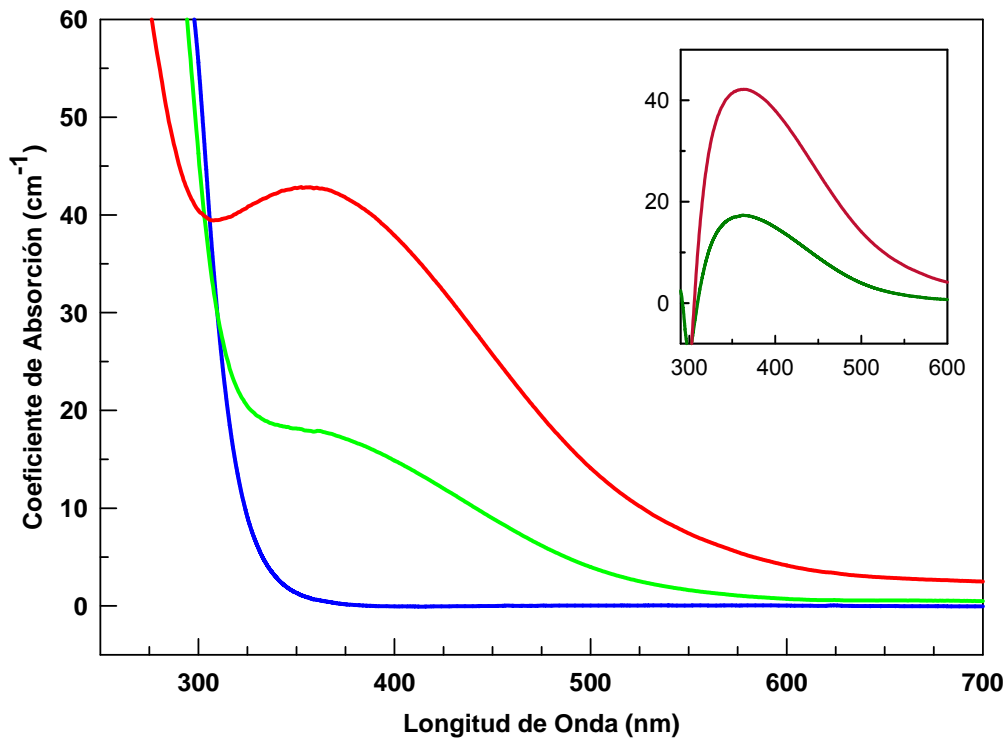


FIG. 4.18 Comparación del coeficiente de absorción de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T=1363\text{ K}$  ( $1090^{\circ}\text{C}$ ). — Sin tratar, — 10 minutos, — 215 minutos.

(YSZ-Serie 2). El recuadro interior en la Figura 4.18 representa la resta entre el coeficiente de absorción de la muestra sin reducir y los coeficientes de absorción de las muestras termo-

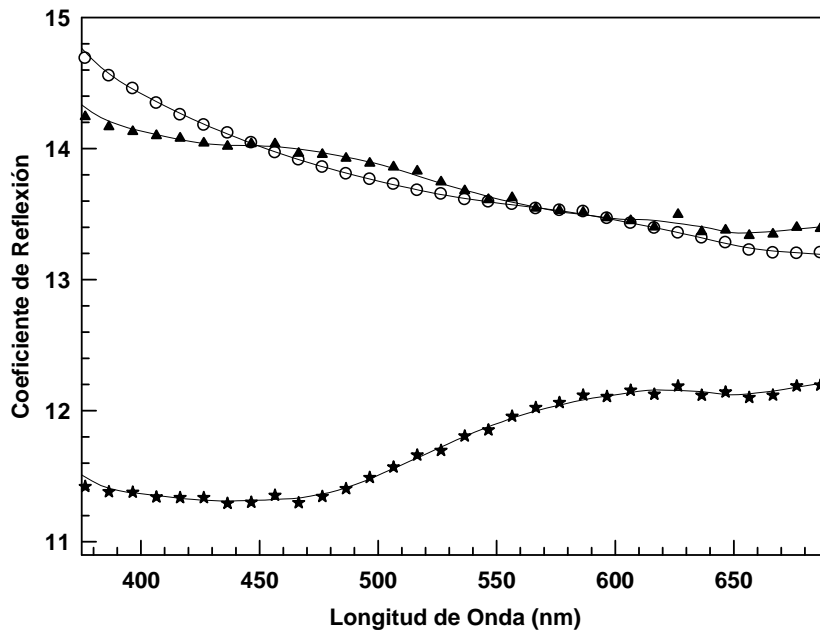


FIG. 4.19 Comparación del coeficiente de reflexión de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T=1363\text{ K}$  ( $1090^{\circ}\text{C}$ ). —○— Sin tratar, —▲— 10 minutos, —★— 215 minutos. (YSZ-Serie 2). Las líneas negras continuas solo sirven como guías. Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y CaO

El índice de refracción en YSZ-Serie 2 disminuye con los tratamientos termo-reductores a diferencia de la serie 1 (ver Figura 4.20). Una posible explicación sería que en la primera serie durante la reducción no se han formado una gran cantidad de vacantes de oxígeno, aumentando el desorden en el cristal y consecuentemente se produce una disminución de la velocidad de la luz en la muestra aumentando el índice de refracción.

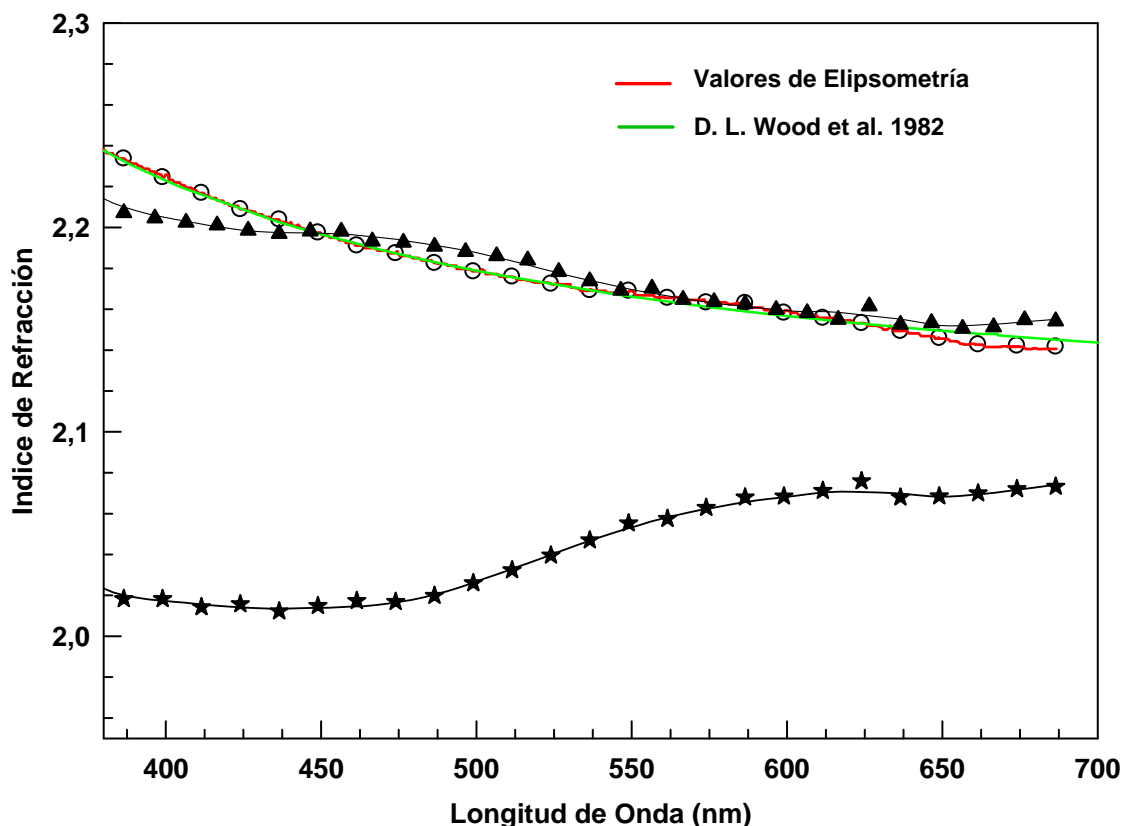


FIG. 4.20 Comparación del índice de refracción calculado a partir del coeficiente de absorción de muestras de YSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor a  $T=1363$  K (1090°C).  $\circ$  Sin tratar,  $\triangle$  10 minutos,  $\star$  215 minutos. (YSZ-Serie 2). La línea roja representa los valores de elipsometría mientras que la línea verde representa los valores obtenidos por el grupo de

Por otro lado, en la segunda serie se ha formado una cantidad mayor de vacantes de oxígeno, y éstas no se han distribuido al azar sino en una secuencia periódica. Por lo tanto, la velocidad de la luz en el medio aumentaría con la consecuente disminución de índice de refracción. Estas deducciones están apoyadas con resultados de Raman en los que se observa un aumento en el

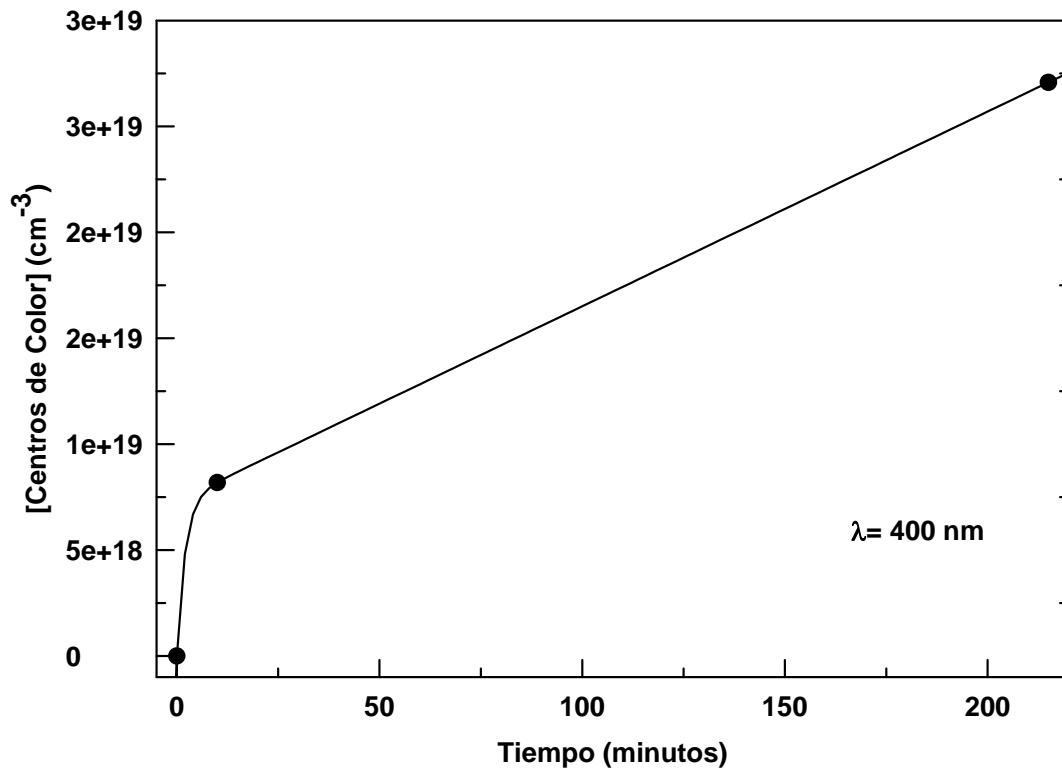
orden de la red cristalina en muestras con una fuerte reducción, y que serán presentados y discutidos en el capítulo 7. Los resultados del borde de absorción y del índice de refracción se resumen en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7 Evolución del borde de absorción y del índice de refracción para muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  bajo tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1363\text{ K}$  ( $1090^\circ\text{C}$ ).**

Muestra	Tratamiento Reductor	Borde de Absorción	Índice de Refracción $\lambda=400\text{ nm}$	Índice de Refracción $\lambda=587.6\text{ nm}$
Y2-1	0 minutos	303,5 nm	2,226	2,162
Y2-2	10 minutos	302,0 nm	2,208	2,167
Y2-3	215 minutos	293,0 nm	2,018	2,068

YSZ-Serie 2

La concentración de centros de color generados en los cristales para la serie 2 de YSZ se ha calculado utilizando la fórmula de Samakula (4.2) con el valor de  $f_o=1$  (ver figura 4.21). La línea que une los puntos representa un ajuste utilizando la expresión de Mitchell et al. (4.3), similar a la YSZ-Serie 1.



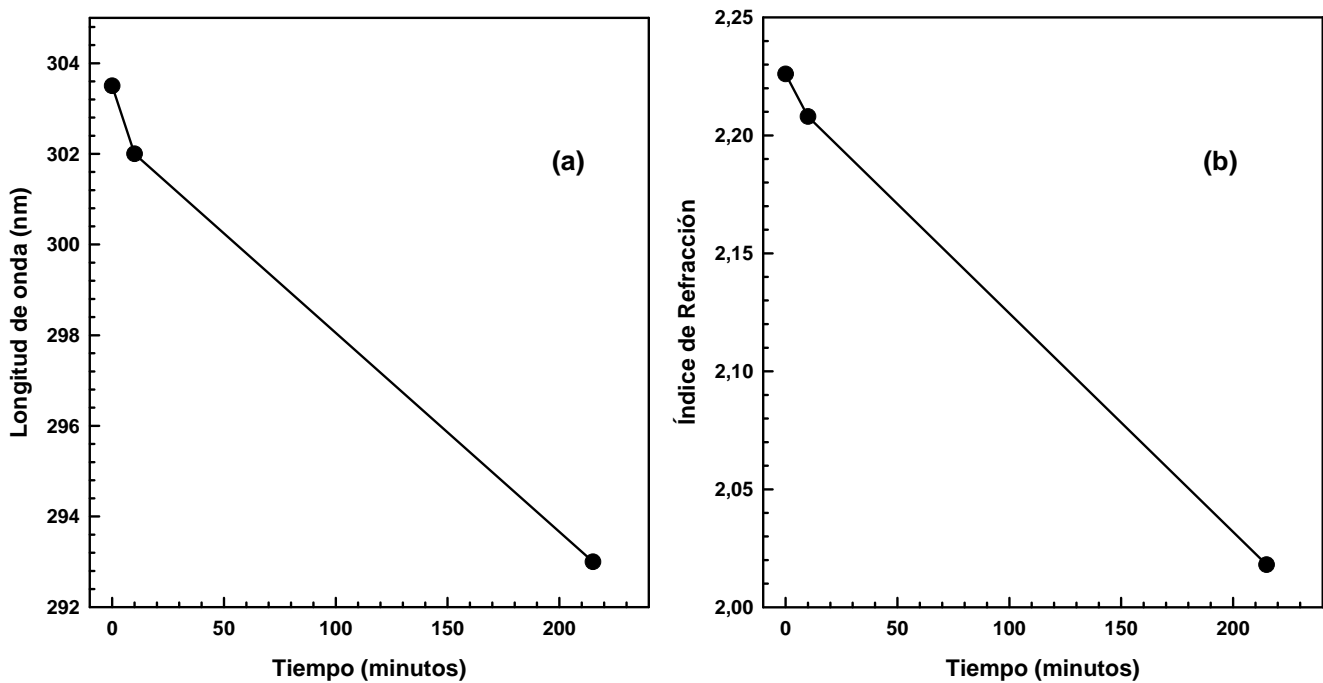
**FIG. 4.21 Concentración de centros de color versus el tiempo de reducción para muestras de YSZ a  $1363\text{ K}$  ( $1090^\circ\text{C}$ ). (YSZ-Serie 2). La línea negra continua representa el ajuste a la ecuación (4.3)**

La ecuación resultante que representa el ajuste para YSZ-Serie 2 es:

$$F = 7,315 \times 10^{18} (1 - e^{0,50t}) + 9,192 \times 10^{16} t \quad (4.7)$$

Obtenemos el mismo valor para la razón de captura de electrones, sin embargo, continuamos teniendo un valor de densidad inicial de vacantes de oxígeno más bajo que lo propuesto.

En la Figura 4.22 se compara el movimiento del borde de absorción y el movimiento del índice de refracción para YSZ-Serie 2. Observamos que hay un desplazamiento similar en ambas cantidades físicas con el tiempo de tratamiento reductor.



**FIG. 4.22 (a) Movimiento del borde, y (b) Movimiento del índice de refracción con el tiempo de reducción para muestras de YSZ-Serie 2. Las líneas negras continuas solo sirven como guías.**



### 4.3.2 Tratamientos de Reducción Isócronos para YSZ

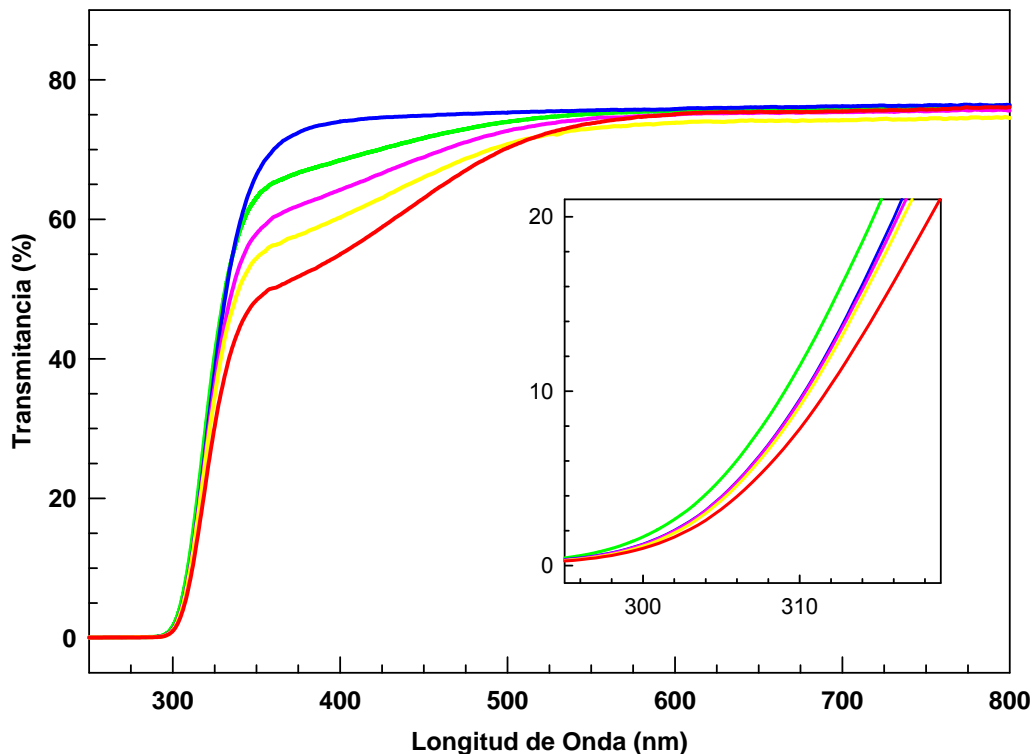
La temperatura aparece como una de las variables importantes en el comportamiento del borde de absorción y la cinética de la coloración. Por lo tanto, se ha preparado una tercera serie (YSZ-Serie3) (Y3-j) manteniendo el tiempo de reducción constante y variando la temperatura (ver Tabla 4.5).

**Tabla 4.8 Tratamientos reductores isócronos con  $t = 5$  minutos en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .**

Tiempo	Muestra	Temperatura
Sin tratar	Y3-1	-
5 minutos	Y3-2	1183 K (910°C)
	Y3-3	1313 K (1040°C)
	Y3-4	1363 K (1090°C)
	Y3-5	1413 K (1140°C)

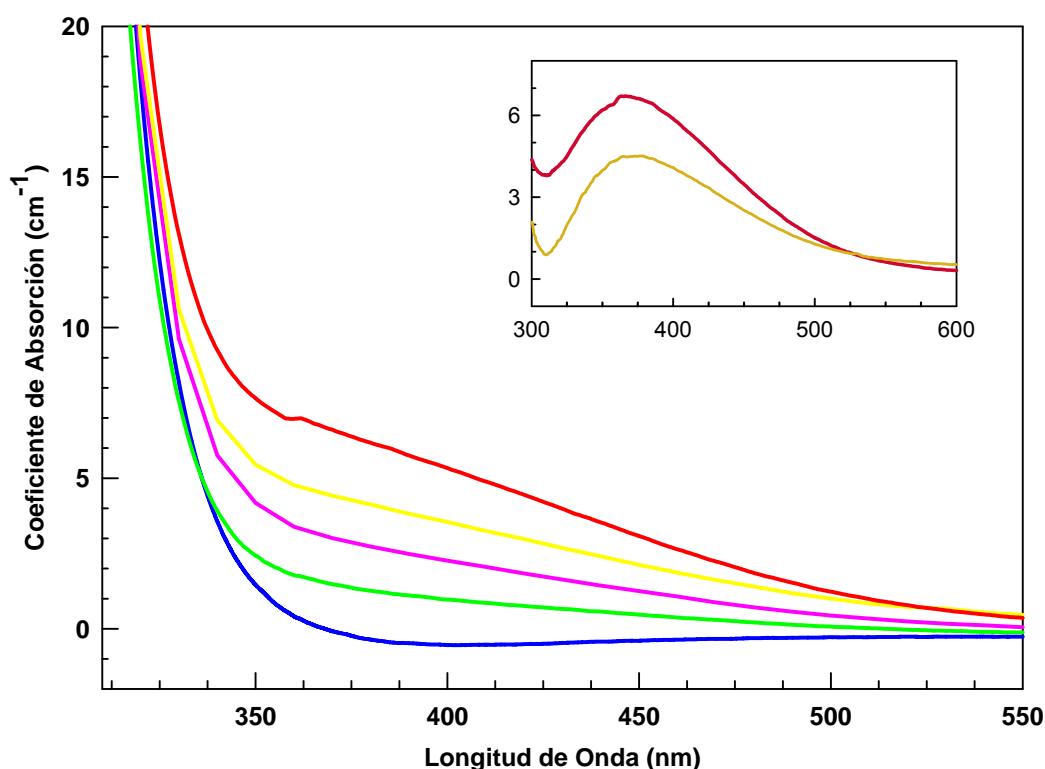
YSZ-Serie 3

La Figura 4.24 muestra los cambios en el espectro de transmitancia de las muestras, y en la Figura 4.23 se observa la típica banda centrada en  $\sim 365$  nm asociada a la coloración.



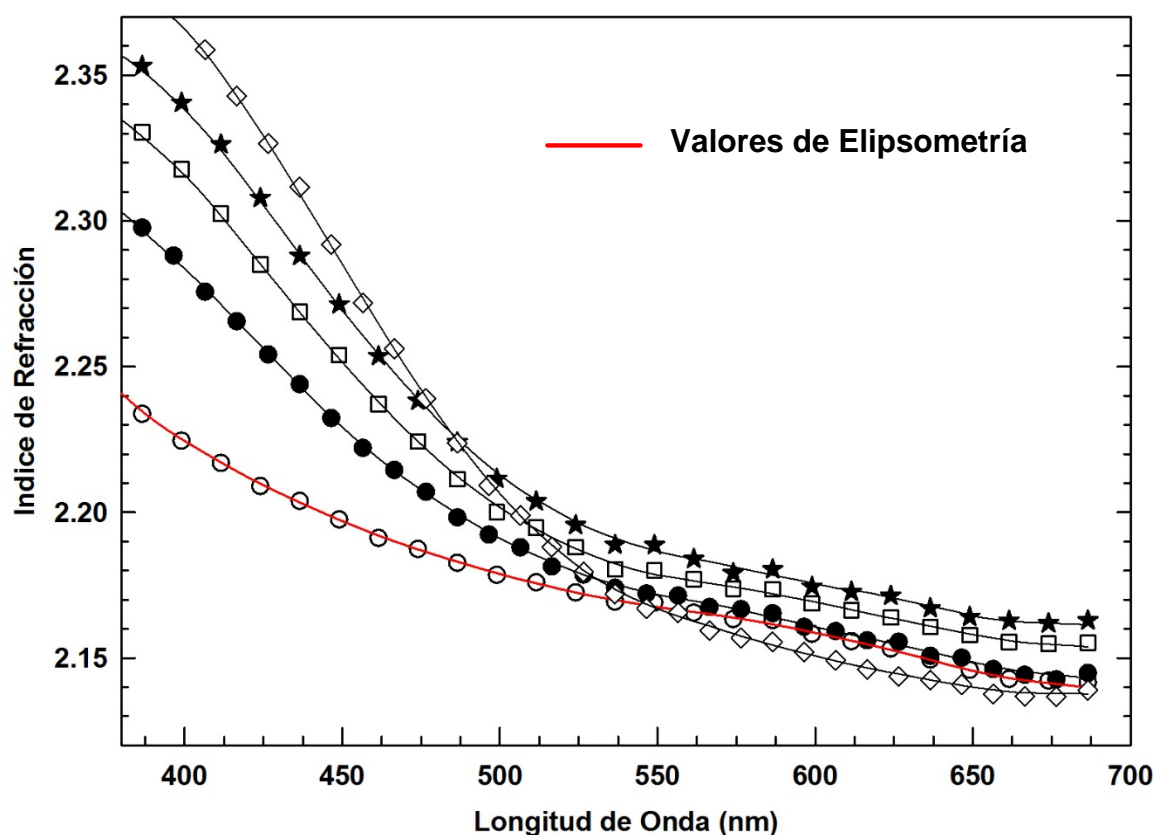
**FIG 4.23 Comparación del espectro de transmitancia de muestras de YSZ con distintas temperaturas de reducción ( $t=5$  minutos). — Sin tratar, — 1183 K (910°C), — 1313 K (1040°C), — 1363 K (1090°C), — 1413 K (1140°C). (YSZ-Serie 3). El gráfico interior es un detalle del espectro en el intervalo de 304 a 348 nm.**

La banda aumenta con el aumento de la temperatura y la reducción no es tan pronunciada, como se esperaba, debido a que el tiempo de tratamiento es pequeño. No se observa un desplazamiento significativo del borde de absorción, sin embargo podemos establecer que es sensible a los cambios en la temperatura de termo-reducción. De los resultados podemos deducir que la coloración en las muestras monocristalinas no solo depende del tiempo de exposición sino además de la temperatura de reducción.



**FIG 4.24** Comparación del espectro de absorción de muestras de YSZ con distintas temperaturas de reducción ( $t=5$  minutos). — Sin tratar, — 1183 K (910°C), — 1313 K (1040°C), — 1363 K (1090°C), — 1413 K (1140°C). (YSZ-Serie 3). El gráfico interior representa la resta del coeficiente de absorción de la muestra sin reducir y de los coeficientes de absorción de las muestras más termo-reducidas.

El índice de refracción en la zona de 400 nm se comporta de forma similar al observado en YSZ-Serie 1, esto es, su valor aumenta al aumentar la coloración. Este resultado es consecuente con tratamientos en los que se genera una pequeña cantidad de vacantes a través del proceso de termo-reducción (ver Figura 4.25).



**FIG. 4.25** Comparación del índice de refracción calculado a partir del coeficiente de absorción de muestras de YSZ con distintas temperaturas de reducción ( $t=5$  minutos).  $\circ$  Sin tratar,  $\bullet$  1183 K (910°C),  $\square$  1313 K (1040°C),  $\star$  1363 K (1090°C),  $\diamond$  1413 K (1140°C). (YSZ-Serie 3). Las líneas negras continuas solo sirven de guía y la línea roja representa los valores de elipsometría.

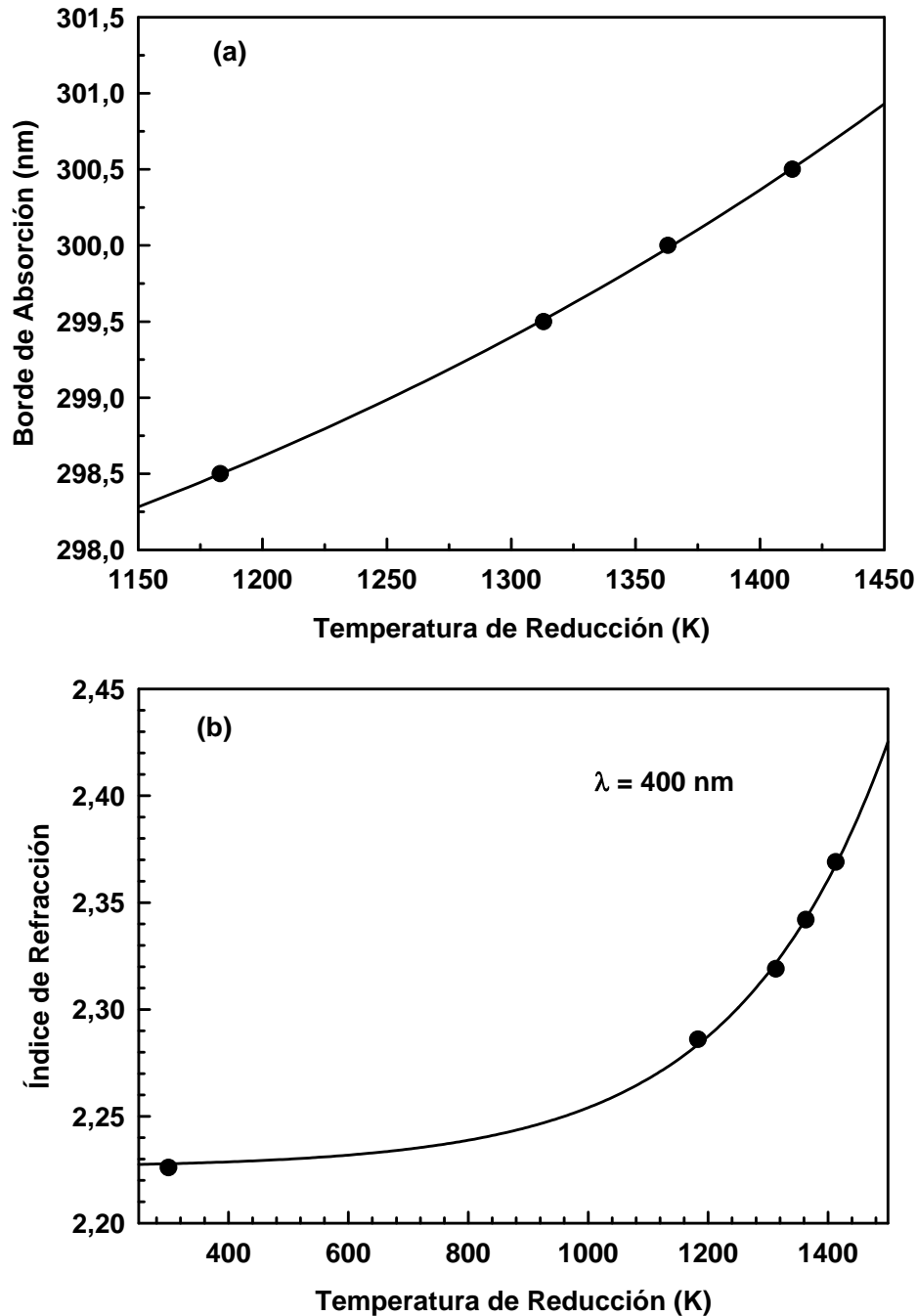
Los resultados del borde de absorción y el índice de refracción se resumen en la Tabla 4.9.

**Tabla 4.9** Evolución del borde de absorción y el índice de refracción de muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  bajo tratamientos reductores isócronos con  $t = 5$  minutos.

Tiempo	Muestra	Temperatura	Borde de Absorción	Índice de Refracción (400 nm)	Índice de Refracción (600 nm)
Sin tratar	Y3-1	-	299,5 nm	2,226	2,159
5 minutos	Y3-2	1183 K (910°C)	298,5 nm	2,286	2,161
	Y3-3	1313 K (1040°C)	299,5 nm	2,319	2,170
	Y3-4	1363 K (1090°C)	300,0 nm	2,342	2,176
	Y3-5	1413 K (1140°C)	300,5 nm	2,369	2,151

YSZ-Serie 3

En la Figura 4.26 se presenta el movimiento del borde de absorción (a) y el movimiento del índice de refracción (b) con la temperatura de reducción.



**FIG. 4.26 (a) Movimiento del borde de absorción, y (b) Movimiento del índice de refracción con la temperatura de reducción para muestras de YSZ tratadas 5 minutos. (YSZ-Serie 3). Las líneas negras continuas representan el ajuste a las ecuaciones (4.8) y (4.9) para (a) y (b) respectivamente**

Las líneas que unen los puntos en la Figura 4.26 son un ajuste a las siguientes ecuaciones:

$$E_g(T_r) = E_0 + ae^{T_r/b} = 295,3 + 0,264e^{T_r/473,3} \quad (4.8)$$

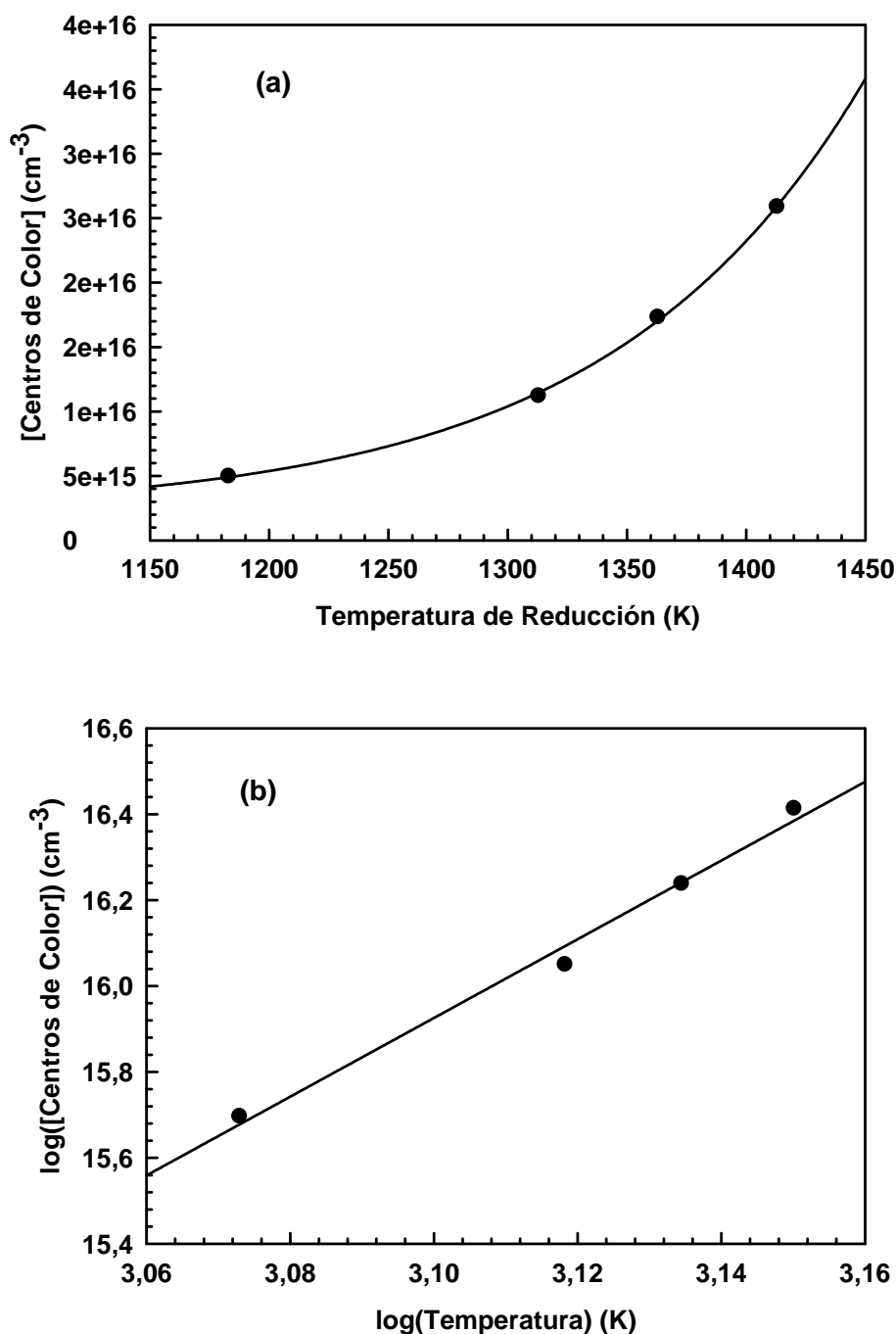
$$n(T_r) = n_0 + ce^{T_r/d} = 2,26 + 5,56 \times 10^{-4} e^{T_r/255,05} \quad (4.9)$$

donde los primeros términos representan el borde de absorción y el índice de refracción de la muestra sin tratar respectivamente, y los segundos términos sus razones de cambio con respecto a la temperatura de reducción.

Se calculó la concentración de centros de color generados con los tratamientos térmicos utilizando la ecuación (4.2) de Smakula (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) (Dexter, 1956) para YSZ-Serie 3. La figura 4.27 (a) muestra los resultados y un ajuste con la ecuación:

$$[C_{COLOR}] = 2,16 \times 10^{15} + 4,13 \times 10^{10} e^{0,0094T_r} \quad (4.10)$$

Observamos una dependencia exponencial entre la concentración de centros de color y la temperatura de reducción de las muestras. Si graficamos estos cálculos utilizando una escala logarítmica en base 10, obtenemos una pendiente de 9,16 (ver Figura 4.27-b).



**FIG. 4.27** Evolución de la concentración de centros de color generados con el tratamiento térmico en función de la temperatura de reducción para muestras de YSZ ( $t=5$  minutos,  $\lambda=400$  nm). (YSZ-Serie 3). La línea negra continua para la gráfica (a) representa el ajuste a la ecuación (4.10), mientras que la línea en (b) representa un ajuste lineal.

Este resultado de 9,16, en comparación con la pendiente de 0,45 obtenida de la gráfica 4.15, indica que el efecto de la temperatura en la razón de generación de centros de color es más significativo que el tiempo de cocción. Por lo tanto, para obtener un ajuste con resultados físicamente aceptables con la ecuación de Mitchell et al. (4.3) para la cinética de la coloración, debemos introducir una modificación que tenga en cuenta la temperatura de reducción.

Para demostrar este punto supondremos una dependencia lineal entre  $[C_{\text{COLOR}}]$  y la temperatura de reducción. Esta aproximación resulta válida entre las temperaturas 1313 K (1040°C) y 1363 K (1090°C), ver Figura 4.27(a), que son las utilizadas en YSZ-Serie 1 y YSZ-Serie 2. Introducimos esta dependencia en el parámetro  $a$  de la ecuación de Mitchell et al. (4.3):

$$a = a_0 - a_1 T_r = 1.0 \times 10^{21} - a_1 T_r \quad (4.11)$$

donde  $1 \times 10^{21}$  es la densidad inicial de vacantes aceptada en las muestras. Según las ecuaciones (4.4) y (4.7), podemos expresar:

$$\begin{aligned} 1,047 \times 10^{16} &= 1,0 \times 10^{21} - a_1 T_r \\ 7,315 \times 10^{18} &= 1,0 \times 10^{21} - a_1 T_r \end{aligned} \quad (4.12)$$

Obteniendo como resultados:

$$\begin{aligned} a_1 &= 7,6 \times 10^7 \text{ K}^{-1} \quad \text{YSZ - Serie1} \\ a_1 &= 7,3 \times 10^7 \text{ K}^{-1} \quad \text{YSZ - Serie2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Estos valores para el parámetro  $a_1$  se pueden considerar idénticos, si tenemos en cuenta los errores experimentales. Por lo tanto, la ecuación de Mitchell et al. (4.3), incluyendo la dependencia en temperatura del parámetro  $a$ , se puede expresar como:

$$\begin{aligned}
 F &= (a_0 - a_1 T_r)(1 - e^{-bt}) + ct \\
 &= a_0(1 - e^{-bt}) + ct - a_1 T_r(1 - e^{-bt})
 \end{aligned}
 \tag{4.14}$$

Hay que hacer notar que el tercer término de la ecuación (4.14) contiene la dependencia con la temperatura de reducción. Las ecuaciones resultantes que representan el ajuste de  $[C_{\text{COLOR}}]$  versus el tiempo de reducción para la YSZ-Serie1 y YSZ-Serie 2 son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{YSZ-Serie1}} &= 1,0 \times 10^{21} (1 - e^{-0,51t}) + 3,1 \times 10^{14} t - 7,6 \times 10^7 T_r (1 - e^{-0,51t}) \\
 F_{\text{YSZ-Serie2}} &= 1,0 \times 10^{21} (1 - e^{-0,50t}) + 9,2 \times 10^{16} t - 7,3 \times 10^7 T_r (1 - e^{-0,50t})
 \end{aligned}
 \tag{4.15}$$

Para ambas series la densidad inicial de vacantes es del orden de  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ , igual al estimado de vacantes generadas en el proceso de estabilización (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Nagle, PaiVerneker, Petelin, & Groff, 1989) (Wright, Thorp, Aypar, & Buckley, 1973). La razón de captura de electrones sería entonces de un electrón cada dos minutos en ambas series, y la razón de aumento en la coloración del orden de  $\sim 10^{14}$  centros de color/min·cm<sup>3</sup> para la serie 1 y del orden de  $\sim 10^{16}$  color/min·cm<sup>3</sup> para la serie 2. La diferencia en la razón de aumento en la coloración está de acuerdo con nuestras observaciones, los cristales de la serie 2 se redujeron más que los de la serie 1. Este comportamiento también es observado por Mitchell et al. (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962), para muestras de KCl, en las que encuentran que el parámetro  $c$  varía de forma cuadrática con la intensidad de los rayos-X.

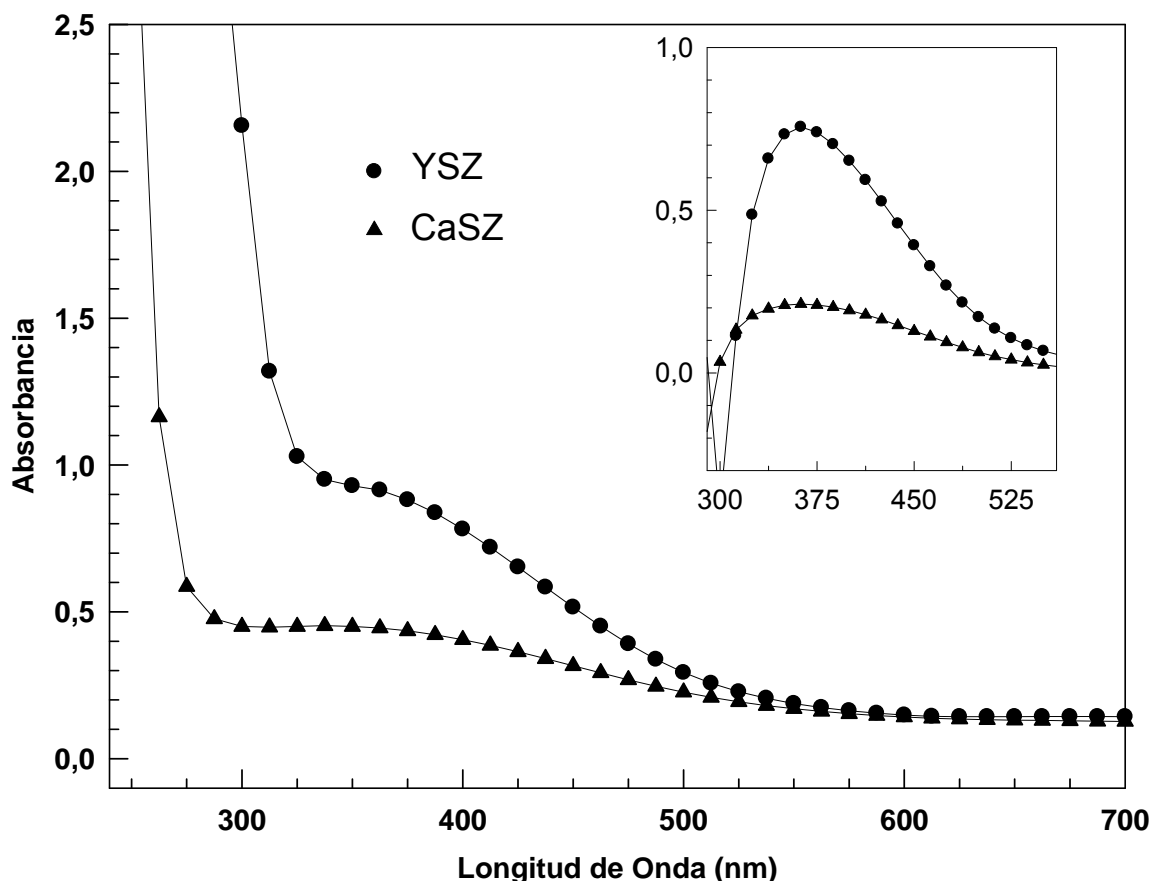
Es importante resaltar que para el cálculo de la concentración de centros de color se utilizó el valor aceptado de  $f_o=1$  (fuerza del oscilador óptico) para centros-F en haluros alcalinos (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962). Los valores mucho más bajos de  $f_o$  reportados por Ben-Michael et al. (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) y por Azzoni et al. (Azzoni, Bolis,



Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) podría deberse a que no consideraron la variación del índice de refracción con el tratamiento termo-reductor y el efecto de la temperatura.

#### 4.4 Comparación entre YSZ y CaSZ

Uno de los resultados más significativos que observamos cuando comparamos los efectos de la termo-reducción entre las muestras YSZ y CaSZ se presenta en la Figura 4.28. Según sus espectros de absorbancia, los cristales estabilizados con  $Y_2O_3$  adquieren una coloración mucho mayor que los estabilizados con CaO bajo las mismas condiciones.



**FIG. 4.28** Comparación entre los espectros de absorbancia de muestras termorreducidas de YSZ y CaSZ a  $T=1313$  K ( $1040^{\circ}\text{C}$ ). Tiempo de reducción:  $\bullet$  10 minutos,  $\blacktriangle$  100 minutos. En el recuadro del interior se presenta la resta entre el espectro de absorbancia de las muestras sin reducir y el espectro de absorbancia de las muestras termo-reducidas.

Una posible explicación de las diferencias entre ellas procedería del porcentaje molar de óxido estabilizante que contiene cada tipo de cristal. Las muestras bajo estudio contienen 9.5% molar de  $Y_2O_3$  y 12% molar de  $CaO$ . La razón entre cationes sustitucionales y vacantes de oxígeno generadas para compensar la carga es 1:1 para  $Ca^{2+}$  y 2:1 para  $Y^{3+}$ . Por lo tanto, la muestra estabilizada con  $CaO$  debe tener una concentración de vacantes mayor, siendo más difícil generar vacantes adicionales con un tratamiento químico-reductor. El grupo de Ohta et al. (Ohta, Wigmore, Nobugai, & Miyasato, 2002) estudia la influencia del dopado en la relajación local de las vacantes de oxígeno en SZ midiendo la fricción interna y el cambio en la velocidad del sonido en las muestras. Encuentran que las vacantes de oxígeno están más fuertemente enlazadas a la estructura local en  $CaSZ$  que en  $YSZ$ , confirmando la suposición anterior.

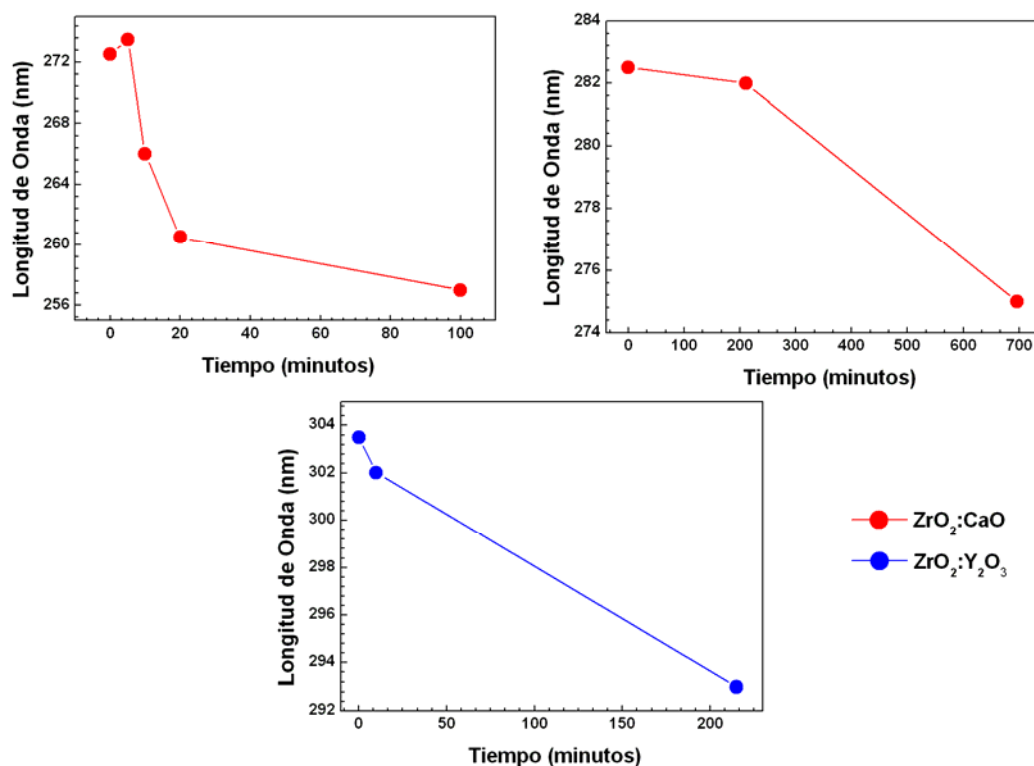


FIG. 4.29 Movimiento del borde de absorción con el tratamiento reductor.

Por otro lado, el comportamiento del borde de absorción con la coloración es muy similar en ambos tipos de muestra (ver Figura 4.29). Además de que en ambas se forma una banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm, típica de la reducción Tipo 1.

## 4.5 Discusión de Resultados

El proceso de estabilización de la circonia, como se ha mencionado anteriormente, ocurre mediante la sustitución parcial de los átomos de zirconio por cationes de menor valencia, creando vacantes de oxígeno para preservar la neutralidad de carga eléctrica y un exceso de electrones distribuidos entre los defectos. El óxido estabilizante introduce vacantes con una carga efectiva  $+2$  ( $F^{++}$ ) en  $ZrO_2$  y estas vacantes pueden, en principio, capturar uno o dos electrones formando vacantes mono-ionizadas ( $F^+$ ) o neutras ( $F$ ), dando lugar a niveles donantes en la banda prohibida de los cristales. Es bien conocido que los defectos y las vacantes en semiconductores y aislantes pueden formar estados localizados cerca de la banda de conducción. Cuando la concentración de defectos o vacantes se hace suficientemente grande, estos estados localizados se unen a la banda de conducción disminuyendo de forma efectiva la anchura de la banda prohibida del semiconductor (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Aleksandrov, y otros, 1984). Entonces, el borde de absorción en muestras YSZ y CaSZ sin reducir se atribuye a transiciones desde la banda de valencia a estos niveles vacante-oxígeno. Por lo tanto, el borde de absorción no representa la anchura de la banda prohibida sino la posición de estos niveles respecto a la banda de valencia (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Aleksandrov, y otros, 1984).

De hecho, se ha demostrado en trabajos experimentales realizados previamente, que el borde de la banda de absorción óptica depende de la concentración molar del óxido estabilizante añadido; a mayor concentración el

borde se desplaza a mayores longitudes de onda (Aleksandrov, y otros, 1984) (Wright, Thorp, Aypar, & Buckley, 1973). En otras palabras, a mayor % molar, mayor el número de vacantes de oxígeno generadas, y mayor la anchura de la sub-banda vacante-oxígeno, disminuyendo la anchura de la banda prohibida.

Por otro lado, la termo-reducción causa que el cristal pierda oxígenos, lo que supone la creación de una vacante y dos electrones, según:



Como mencionamos anteriormente, podemos clasificar los tratamientos reductores que se han dado a estos cristales en dos tipos:

**Tipo 1:** Reducción débil que produce una coloración que varía desde amarillo hasta el marrón. Se observa una banda de absorción centrada en ~365 nm.

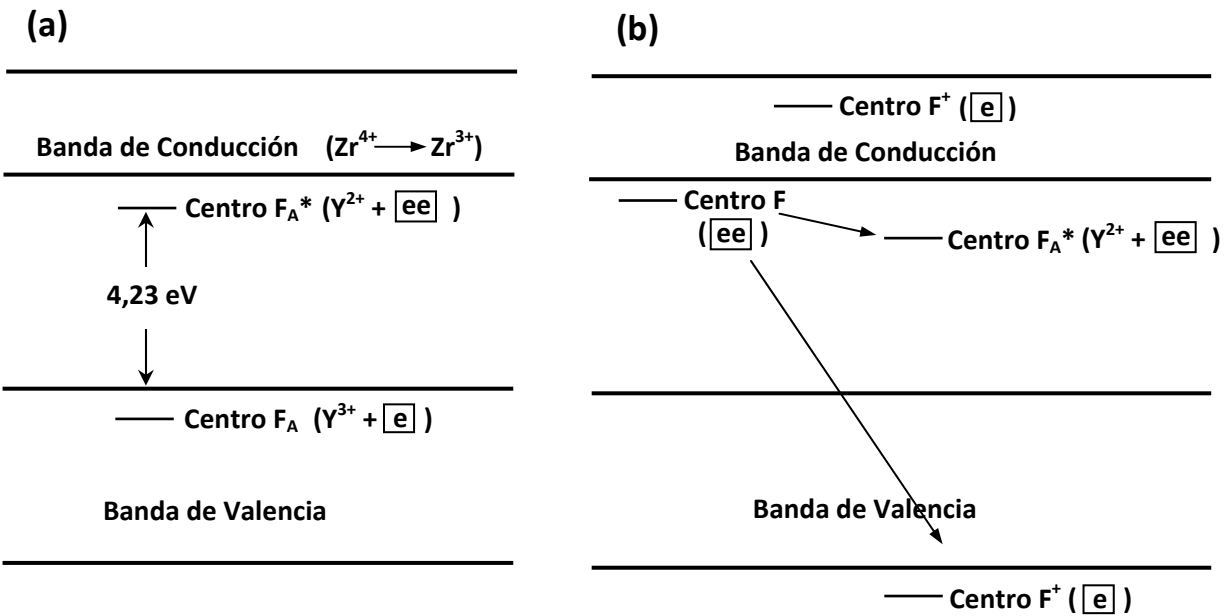
**Tipo 2:** Reducción fuerte que produce una coloración que varía desde el marrón oscuro hasta el negro. Se observa una banda de absorción centrada en ~500 nm.

Presentaremos los tres modelos principales que intentan explicar la reducción Tipo 1, observada en esta tesis doctoral.

Primer Modelo. Atribuye los centros responsables de la coloración Tipo 1, a la reducción de impurezas en el cristal, como el  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Merino, Orera, Lomonova, & Batygov, 1995). Sin embargo, como hemos mencionado anteriormente, en este caso se ha observado un desplazamiento del borde de absorción hacia menores energías, contrario a lo que observamos en este trabajo. Por otro lado, los cristales utilizados en esta investigación, proceden de la compañía CERES, y en las que no parece se hayan encontrado impurezas extrañas capaces de colorear la

muestra (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Buchanan & Pope, 1983).

Segundo Modelo. Propuesto por Paiverneker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989), establece que el borde de absorción original se debe a la excitación del complejo  $F_A$ , que consiste en el par  $Y^{3+}-F^+$ . Supone que el estado fundamental de este complejo se encuentra en la banda de valencia, mientras que su estado excitado  $F_A^*$ , formado al añadir un electrón, se encuentra en la banda prohibida por debajo de la banda de conducción. La absorción que se observa entonces es debida a la excitación óptica de este estado desde la banda de valencia, ver Figura 4.30 (a).



**Fig. 4.30 Diagrama de niveles de energía del cristal YSZ: (a) sin tratar, (b) termo-reducida** (Paiverneker, Petelin, Crowne, & Nagle, 1989).

La reducción de YSZ lleva a la formación de vacantes de oxígeno doblemente ocupadas, i. e., centros-F, dando lugar a una banda de estados en la banda prohibida. Se argumenta que a medida que la concentración de centros-F aumenta, la energía de esta banda sube debido a interacciones F-F o por cambios en la relajación de la estructura cristalina; y ocasionalmente, parte

de esta banda se encontrará por encima del estado  $F_A^*$ . En este punto, estos centros-F de alta energía decaen transfiriendo un electrón a uno de los estados  $F_A^*$ , convirtiéndose en centros- $F^+$ . Esto resulta en un movimiento del borde de absorción óptica hacia mayores energías, obteniendo el valor real de la anchura de la banda prohibida, ver Figura 4.30 (b).

Tercer Modelo. Está constituido por la aportación de varios grupos de investigadores, y se basa en el hecho de que junto con la aparición de la coloración surge una señal ESR que está relacionada en intensidad con la banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990) (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995). Estos trabajos de investigación han establecido que ambos efectos están causados por el mismo centro; sin embargo, Ben-Michael et al. (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) lo asignan a una impureza externa que ha capturado un electrón, mientras que el resto de los investigadores argumentan a favor de una naturaleza intrínseca del defecto. Debido a que se ha establecido que no existe ninguna impureza externa capaz de colorear los monocristales proporcionados por CERES (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Buchanan & Pope, 1983), así pues, nos centraremos en el modelo que postula un centro intrínseco.

Azzoni et al. (Azzoni & Paleari, 1989) (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) y los demás investigadores (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990) (Zu, Zhu, Wang, & Ewing, 2007) atribuyen la banda centrada en  $\sim 370$  nm y su señal ESR observada en muestras irradiadas y termo-reducidas a transiciones en centros electrónicos trigonales (centros-T) que consisten en un ión  $Zr^{3+}$  (ión  $Zr^{4+}$  con un electrón atrapado) y dos vacantes de oxígeno colocadas a ambos lados del ión y a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ . En particular, Orera et al. (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990) llega a presentar un diagrama de niveles de energía análogo al de PaiVerneker (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989), pero sustituyendo los centros- $F_A$  por centros-T. Orera

et al. (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990) postula que entonces el borde de absorción de las muestras de YSZ y CaSZ corresponde a transiciones entre la banda de valencia y centros vacante-oxígeno los cuales son parientes del centro-T ( $T^*$ ). Estos defectos son análogos a los centros  $\alpha$  propuestos en haluros alcalinos, y producen la bien conocida banda- $\alpha$  de absorción cerca del borde óptico (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) (Brown, 1967). Una vez se excita un electrón desde la banda de valencia hasta estos niveles  $\alpha$ , se forma un centro-T y éste se relaja hasta su estado fundamental el cual está localizado a  $\sim 2,4$  eV ( $\sim 517$  nm, emisión intrínseca de los cristales) por encima de la banda de valencia. El hueco en la banda de valencia se puede recombinar con el electrón atrapado en  $Zr^{3+}$  dando lugar a la luminiscencia intrínseca.

Cuando se irradian los cristales algunos huecos quedan atrapados en trampas de huecos que inhiben su futura recombinación con electrones, produciéndose defectos T estables (esto hace que se mueva el borde de absorción hacia mayores energías). Entonces, los fotones de  $\sim 370$  nm (3.2 eV) pueden absorberse por los defectos tipo T. Esta energía es suficientemente grande como para promover los electrones a la banda de conducción donde pueden moverse lejos de los centros-T y recombinarse con los huecos atrapados en centros hueco regresando así el cristal a su situación original.

A fin de comparar nuestros resultados con estos modelos planteados, hemos hecho un resumen de los hallazgos más reveladores obtenidos hasta ahora. Observamos que para ambos tipos de monocristales, YSZ y CaSZ:

- Se produce una banda de absorción con la termo-reducción centrada en 365 nm; sin embargo, la coloración en los cristales estabilizados con  $Y_2O_3$  es más acusada que en los cristales estabilizados con CaO bajo las mismas condiciones de reducción.
- El borde de absorción se mueve hacia menores longitudes de onda (mayores energías) para tiempos de reducción mayores a 10 minutos y/o temperaturas de reducción mayores a 1090°C.

- El índice de refracción varía con la coloración de las muestras. En el caso de coloración profunda, el índice de refracción disminuye indicando un ordenamiento en el cristal.

Además de estos resultados, hemos encontrado que en las muestras de YSZ:

- $f_o=1$  (fuerza del oscilador óptico) para los centros de color generados por la reducción, similar a los centros-F en haluros alcalinos.
- La cinética de la coloración se puede explicar utilizando la ecuación de Mitchell et al. (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) introduciendo una modificación que refleja la dependencia de la concentración de  $[C_{\text{COLOR}}]$  con la temperatura de reducción; ver ecuación (4.14).

El hecho de que en ambos tipos de muestra, YSZ y CaSZ, se forme la misma banda de absorción centrada en 365 nm con la termo-reducción es indicativo de que se ha generado el mismo tipo de centro de color en ambos cristales, descartando una posible impureza externa como responsable de la coloración.

Según nuestros resultados, se produce además un ensanchamiento de la banda prohibida con los tratamientos térmicos, acercándonos al valor real de transiciones entre banda-a-banda. Aparentemente, la sub-banda localizada en el borde de la banda prohibida, generada durante el proceso de estabilización, va “disminuyendo” con los tratamientos termo-reductores. La posible explicación se basa en el hecho de que la generación de vacantes de oxígeno crea un exceso de electrones que pueden ser atrapados no solamente por nuevas vacantes sino también por estos estados vacante-oxígeno (centros- $F_A$  o centros- $\alpha$ , según el segundo y tercer modelo respectivamente). De esta manera, se produciría una disminución en el número de estados vacíos que pueden ser alcanzados por transiciones ópticas, obteniéndose el nuevo borde de absorción desplazado a mayores energías. Estos resultados son consistentes con ambos modelos propuestos, sin embargo el resultado obtenido para la fuerza del oscilador óptico



( $f_o=1$ ) favorece el modelo de Paiverneker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989).

Por lo tanto, pensamos que en la reducción Tipo 1 observada en nuestras muestras monocristalinas se ha producido una cantidad baja de vacantes de oxígeno y que la coloración se debe más a cambios de estado de carga de los defectos iniciales. Sin embargo, para poder identificar el tipo preciso de defecto responsable de la coloración se necesita realizar trabajos de investigación adicionales. Los resultados obtenidos en el estudio de la luminiscencia y Raman nos brindarán un panorama más amplio que nos permitirá proponer un modelo que explique el origen y la cinética de la coloración en los monocristales estudiados de YSZ y CaSZ.

## 4.6 Bibliografía

- Aleksandrov, V. I., Batygov, S. K., Vishnyakova, M. A., Voron'ko, Y. K., Kalabukhova, V. F., Lavrishchev, S. V., y otros. (1984). *Sov. Phys. Solid State*, 26, 799.
- Azzoni, C. B., & and Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 6518.
- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 9333.
- Azzoni, C. B., Bolis, L., Paleari, A., Samoggia, G., & Scardina, F. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 15942.
- Ben-Michael, R., Tannhauser, D. S., & Genossar, J. (1991). *Phys. Rev. B*, 43, 7395.
- Bonola, C., Camagni, P., Chiodelli, P., & Samoggia, G. (1991). *Rad. Eff. Def. Solids*, 119.
- Brown, C. (1967). *The Physics of Solids*. New York: Benjamin.
- Buchanan, R. C., & Pope, S. (1983). *J. Electrochem. Soc.*, 130, 962.

- Den Hartog, H. W. (1969). Tesis Doctoral. Groningen University.
- Dexter, D. L. (1956). *Phys. Rev B*, 48, 101.
- Galinetto, P., Camagni, P., & Samoggia, G. (1992). *Sol. State Comm.*, 83, 943.
- Merino, R. I., Orera, V. M., Lomonova, E. E., & Batygov, S. K. (1995). *Phys. Rev. B*, 52, 6150.
- Nagle, D., PaiVerneker, V. R., Petelin, A. N., & Groff, G. (1989). *Mat. Res. Bull.*, 24, 619.
- Orera, V. M., Merino, R. I., Chen, Y., Cases, R., & Alonso, P. J. (1990). *Phys. Rev B* 42, 42, 9782.
- Otha, M., Wigmore, J. K., Nobugai, K., & Miyasato, J. (2002). *Phys. Rev. B*, 65, 174108.
- Paiverneker, V. R., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 8555.
- Savoini, B., Ballesteros, C., Muñoz Santiuste, J. E., & González, R. (1998). *Phys. Rev. B* 57, 57, 13439.
- Schön, M. (1948). *Ann. Physik [6]*, 3, 343.
- Shulman, J. H., & Compton, W. D. (1962). *Color Centers in Solids*. Pergamon Press Inc.
- Silsbee, R. H. (1956). *Phys. Rev B*, 103, 1637.
- Thorp, J. S., & Buckley, H. P. (1973). *J. Mater. Sci.*, 8, 1401.
- Washman, E. D., Jiang, N., Frank, C. W., Mason, D. M., & Stevenson, D. A. (1990). *Appl. Phys. A*, 50, 545.
- Wood, D. L., & K., N. (1982). *Appl. Optics*, 21, 2978.
- Wright, D. A., Thorp, J. S., Aypar, A., & Buckley, H. P. (1973). *J. Mater. Sci.*, 8, 876.
- Zu, X. T., Zhu, S., Wang, L. M., & Ewing, R. C. (2007). *J. of Alloys Comp.*, 25, 429.



“La ventaja se la lleva aquél que aprovecha el momento oportuno” (J. W. Goethe)

## *Capítulo 5*

### *Método de Momentos y su Aplicación a las Bandas de Luminiscencia*

#### **5.1 Introducción**

Este capítulo estudia las bandas de emisión y excitación de las muestras monocristalinas de YSZ y CaSZ sin colorear, y los cambios generados en los espectros debido a la termo-reducción. Además, se analizará la evolución de las bandas de luminiscencia con la temperatura utilizando el *Modelo de Coordenadas Configuracionales con Modificaciones Cuánticas*, presentado en el capítulo 3.

El método de los momentos es una herramienta útil para obtener parámetros teóricos a partir de los datos experimentales de las bandas de emisión o absorción, originadas por defectos en sólidos. El estudio de la dependencia con la temperatura del primer y segundo momento de las bandas de emisión nos permitirá obtener los valores de la frecuencia media de fonón,

$\hbar\omega_0$ , el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , y la energía de fonón cero,  $E_0$ , de los centros y/o defectos responsables de la luminiscencia.

## 5.2 Características Principales de las Bandas de Luminiscencia

### 5.2.1 Monocristales de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$

Los monocristales estabilizados con itria (Y-FSZ) contienen un 9.5% molar de  $Y_2O_3$  y presentan una luminiscencia de color anaranjada cuando son iluminados con luz perteneciente al intervalo de la absorción intrínseco del cristal, entre 5,0 eV a 3,65 eV (230 nm a 350 nm). A temperatura ambiente, el espectro de emisión consiste de una banda ancha asimétrica con un máximo en 2,06 eV (601 nm), cuando se excita con una longitud de onda de 3,99 eV (311 nm), ver Figura 5.1. La deconvolución del espectro se realizó utilizando dos funciones de tipo gaussiana, ecuación (5.1), y una función asimétrica de valor extremo (*extreme value function*), ecuación (5.2).

$$y = a_0 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right] \quad (5.17)$$

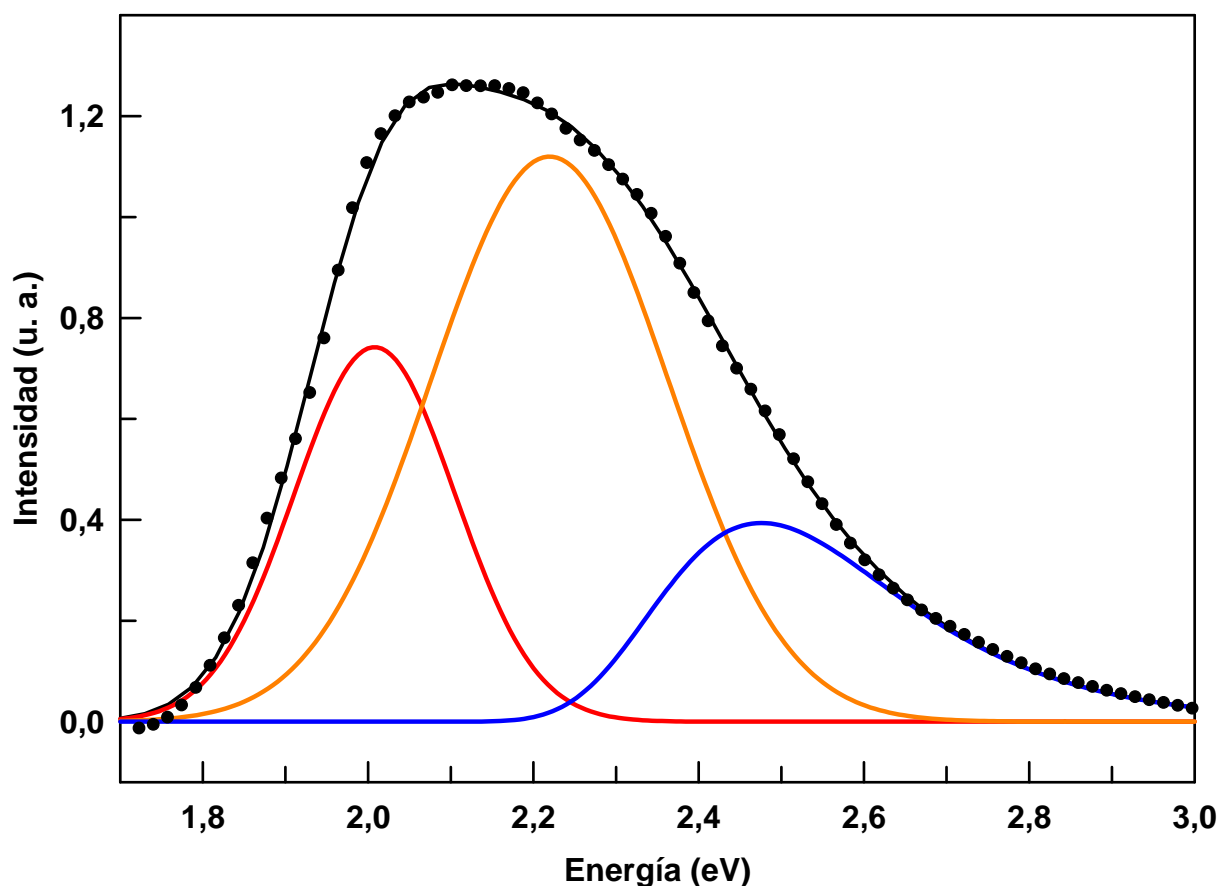
$$y = \frac{a_0}{a_2} \exp \left[ -\exp \left( -\frac{x - a_1}{a_2} \right) - \frac{x - a_1}{a_2} \right] \quad (5.18)$$

Los errores estándar fueron menores de 0,008 y el coeficiente de determinación, definido como

$$r^2 = 1 - \left( \frac{\text{suma de los cuadrados de los residuos}}{\text{suma de los cuadrados alrededor del valor medio}} \right), \text{ del orden de } 0,999$$

en todos los ajustes realizados. Como se muestra en la Figura 5.1, los

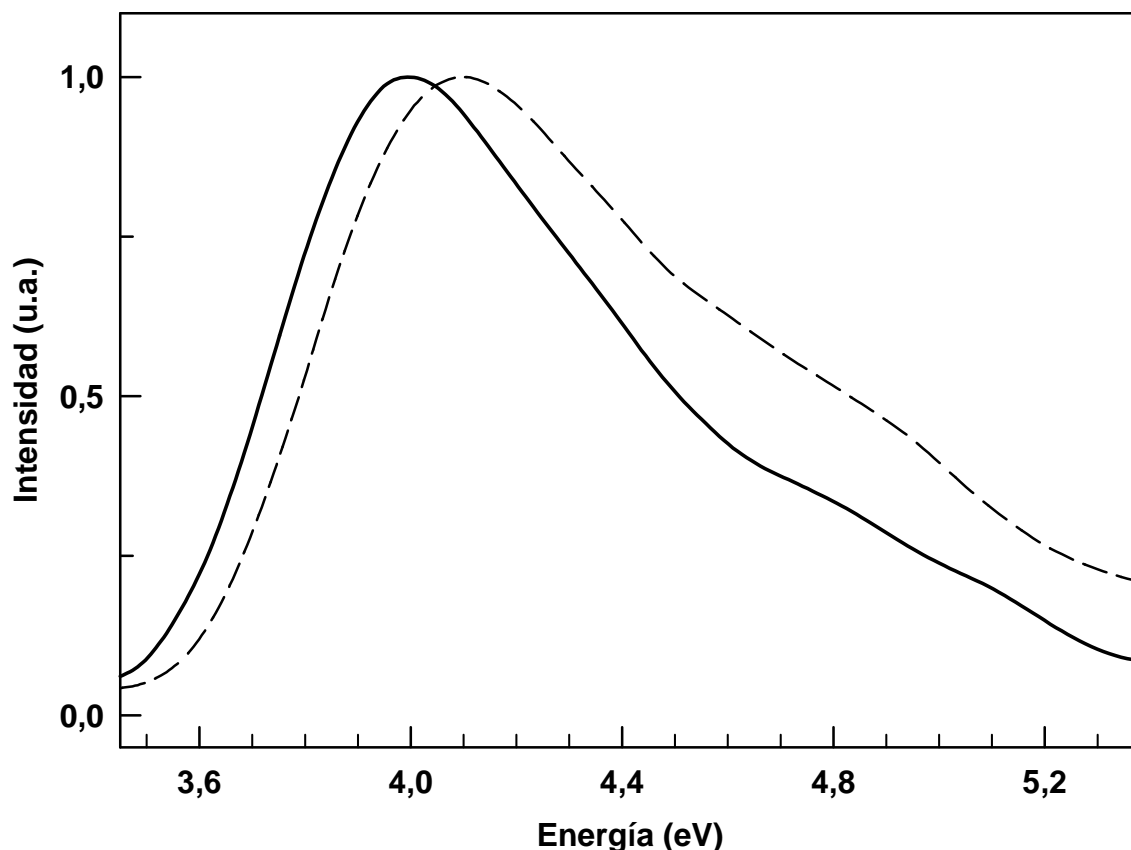
centroides de las tres bandas en las que se descompone el espectro de emisión de las muestras de YSZ sin reducir son: 2,00 eV (620 nm) para la banda roja, 2,20 eV (564 nm) para la banda amarillo-naranja y 2,59 eV (478 nm) para la banda azul. La razón para deconvolucionar el espectro de emisión de YSZ en tres bandas se explica más adelante. Un detalle interesante es que el perfil del espectro de emisión no varía con la longitud de onda de excitación.



**FIG 5.1** Espectro de emisión del monocristal  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  al ser excitado con luz de 3,99 eV (311 nm) a temperatura ambiente. La línea negra representa el ajuste a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999. Las líneas de colores representan las tres bandas en las que se ha descompuesto el espectro.

Por otro lado, el espectro de excitación de los cristales de YSZ a temperatura ambiente, para el máximo de emisión (601 nm), es una banda ancha asimétrica centrada en 3,99 eV (311 nm) con un hombro muy suave en

4,78 eV (259 nm), ver Figura 5.2. Similar al comportamiento del espectro de emisión, el perfil del espectro de excitación de las muestras YSZ no cambia con la longitud de onda de emisión.



**Figura 5.2 Evolución del espectro de excitación normalizado con la temperatura para muestras de YSZ sin reducir. —Temperatura ambiente - - - 113 K.  $\lambda_{EM}=2,07$  eV (600 nm).**

Sin embargo, a bajas temperaturas se observa un desplazamiento del máximo de la banda de excitación hacia mayores energías además de un ensanchamiento de la banda (ver Figura 5.2).

La Figura 5.3 muestra la dependencia con la temperatura del espectro de emisión de las muestras de YSZ. A medida que baja la temperatura, la forma del espectro se vuelve un poco más estrecha siendo la componente roja del espectro de emisión la que muestra un mayor aumento en su intensidad relativa.

También se observa un pequeño desplazamiento del máximo de la banda de emisión hacia mayores energías,  $\sim 0,04$  eV.

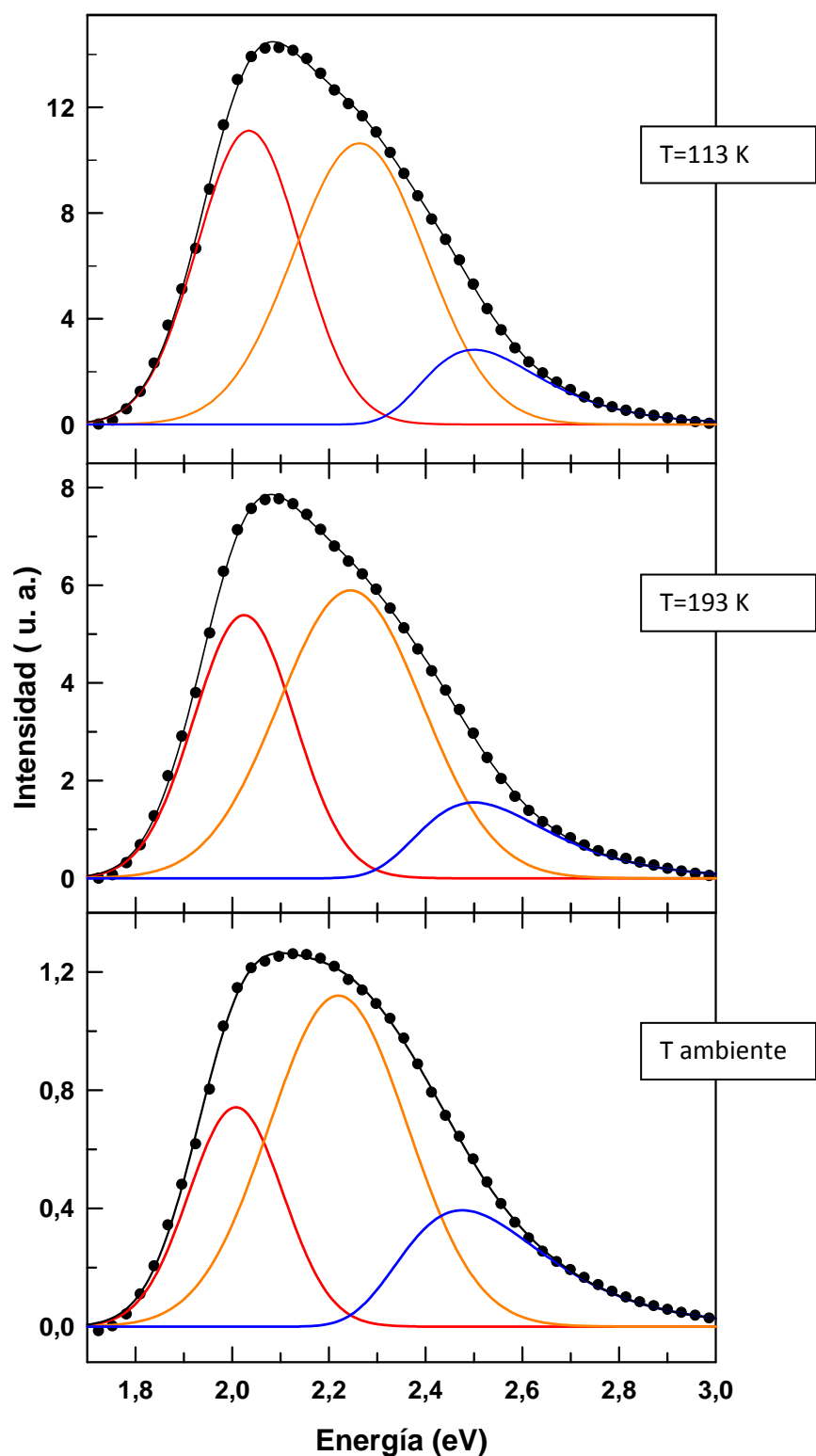


Figura 5.3 Evolución del espectro de emisión con la temperatura para la muestra YSZ sin reducir. Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0.999

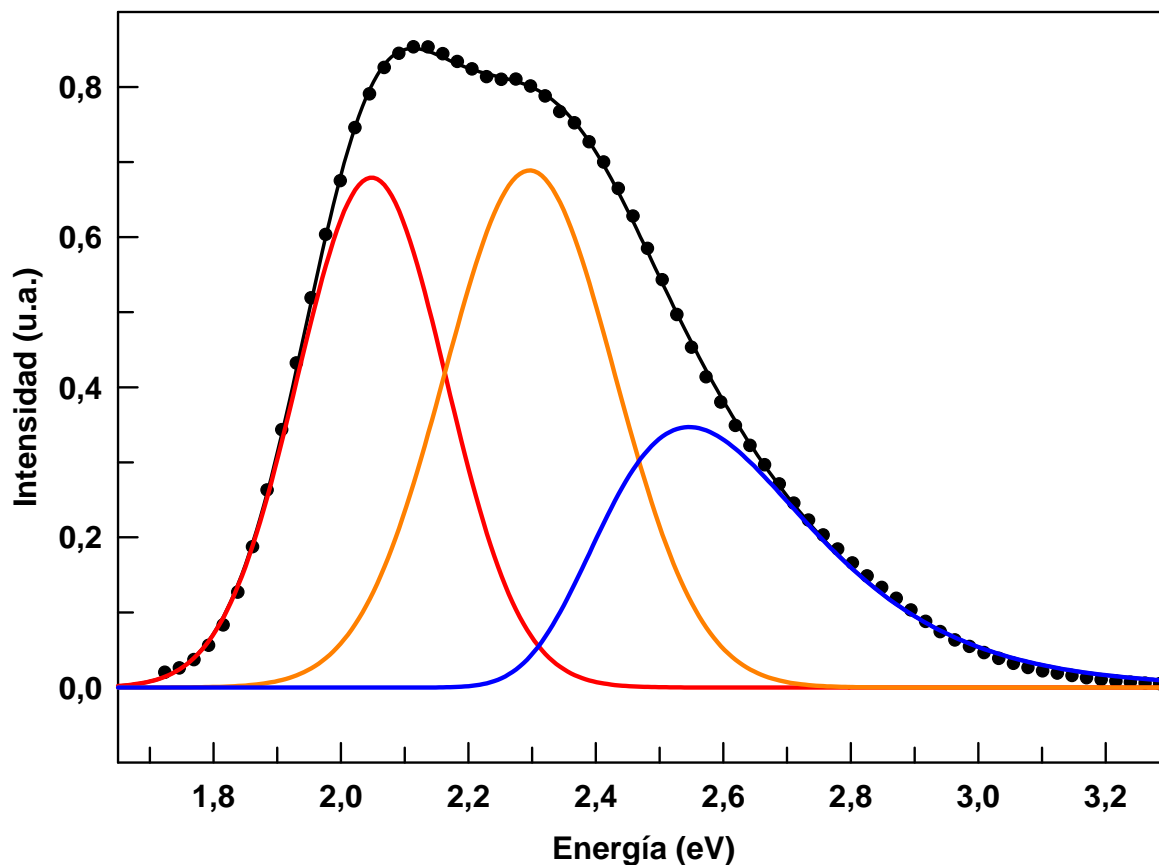


Es importante resaltar que el comportamiento de cada una de las componentes en las que se ha descompuesto el espectro de emisión evoluciona de forma diferente con la temperatura, indicando claramente que se trata de bandas asociadas a distintos centros (ver Figura 5.3). Este comportamiento desigual se podrá apreciar en más detalle en la próxima sección en la que se estudia la evolución con la temperatura del primer y segundo momento de cada banda que compone el espectro de emisión.

### 5.2.2 Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

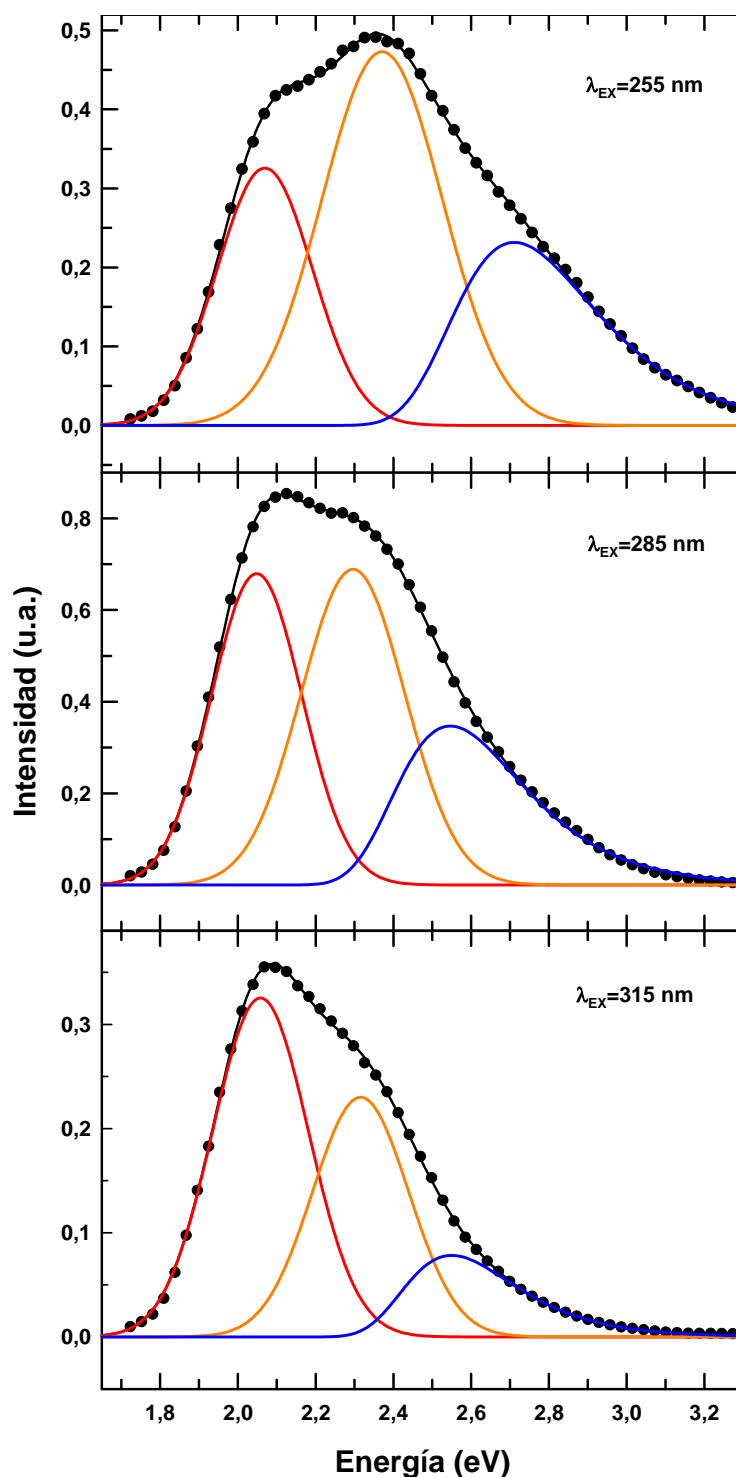
Los monocristales estabilizados con calcia (Ca-FSZ) contienen un 12% molar de CaO y presentan una luminiscencia de color verde-naranja cuando son iluminados con luz perteneciente al intervalo de la absorción intrínseco del cristal, entre 5,0 eV a 3,65 eV (230 nm a 350 nm). A temperatura ambiente, el espectro de emisión consiste de una banda ancha asimétrica con un máximo en 2,12 eV (585 nm) cuando se excita con una longitud de onda de 4,35 eV (285 nm), ver Figura 5.4.

La deconvolución del espectro, al igual que con las muestras de YSZ, se realizó utilizando dos funciones de tipo gaussiana, ecuación (5.17), y una función asimétrica de valor extremo (*extreme value function*), ecuación (5.18). Los errores estándar fueron menores de 0,005 y el coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999 en todos los ajustes realizados. Como se muestra en la Figura 5.4, los centroides de las tres bandas en las que se descompone el espectro de emisión de las muestras de CaSZ sin reducir son: 2,05 eV (605 nm) para la banda roja, 2,29 eV (541 nm) para la banda amarillo-naranja y 2,64 eV (470 nm) para la banda azul. La razón para deconvolucionar el espectro de emisión de CaSZ en tres bandas se explica más adelante.



**FIG 5.4** Espectro de emisión del monocristal  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  al ser excitado con luz de 4,35 eV (285 nm) a temperatura ambiente. La línea negra representa el ajuste a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999. Las líneas de colores representan las bandas en las que se ha descompuesto el espectro de emisión.

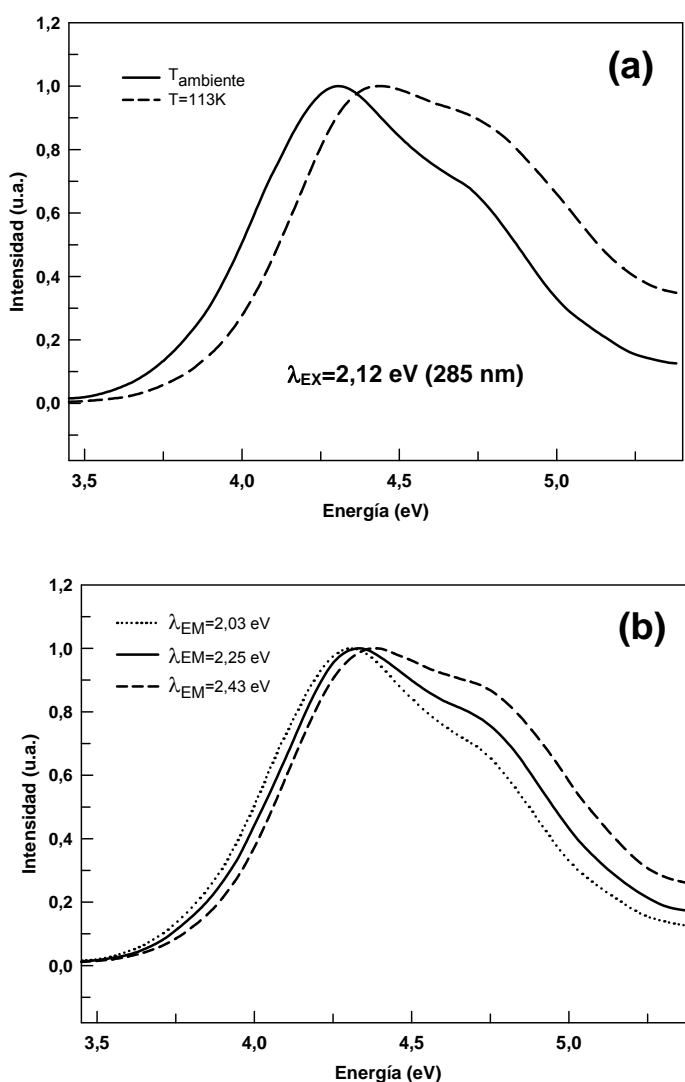
No obstante, la configuración espectral varía ostensiblemente con la longitud de onda seleccionada para la excitación. Así, al excitar con longitudes de onda menores a 4,35 eV (285 nm) la luminiscencia se ve dominada por la componente verde mientras que si se excita con longitudes de onda mayores se observa un dominio de la componente amarillo-naranja, ver Figura 5.5.



**Figura 5.5** Evolución del espectro de emisión con la longitud de onda de excitación para la muestra CaSZ sin reducir. Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0.999

Por otro lado, el espectro de excitación de los cristales de CaSZ a temperatura ambiente, para el máximo de emisión (2,12 eV), es una banda ancha asimétrica centrada en 4,35 eV (285 nm) con un hombro en 4,72 eV (263 nm), ver Figura 5.6(a). Sin embargo, a bajas temperaturas se observa un desplazamiento del máximo de la banda de excitación hacia mayores energías además de un ensanchamiento de la banda, ver Figura 5.6(a).

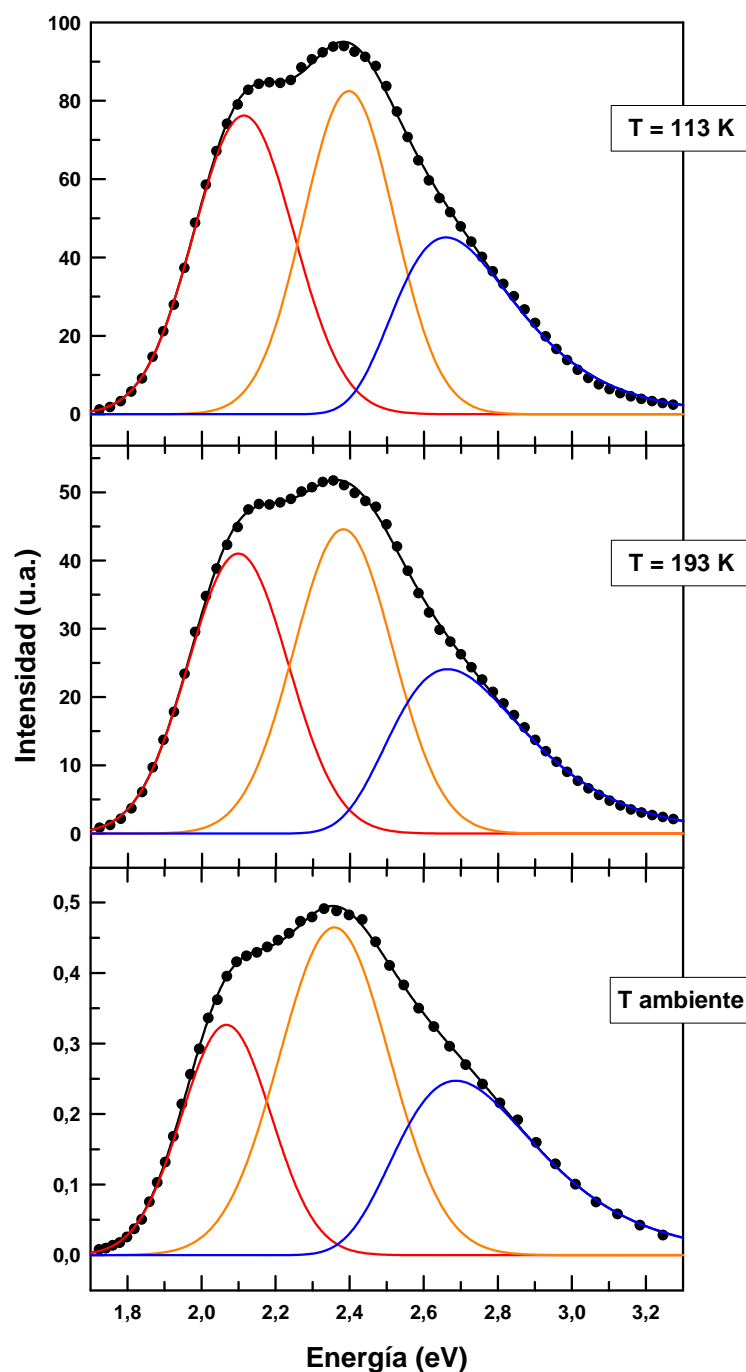
De manera similar al comportamiento del espectro de emisión, el perfil del espectro de excitación de las muestras de CaSZ cambia con la longitud de onda de emisión, ver Figura 5.6(b).



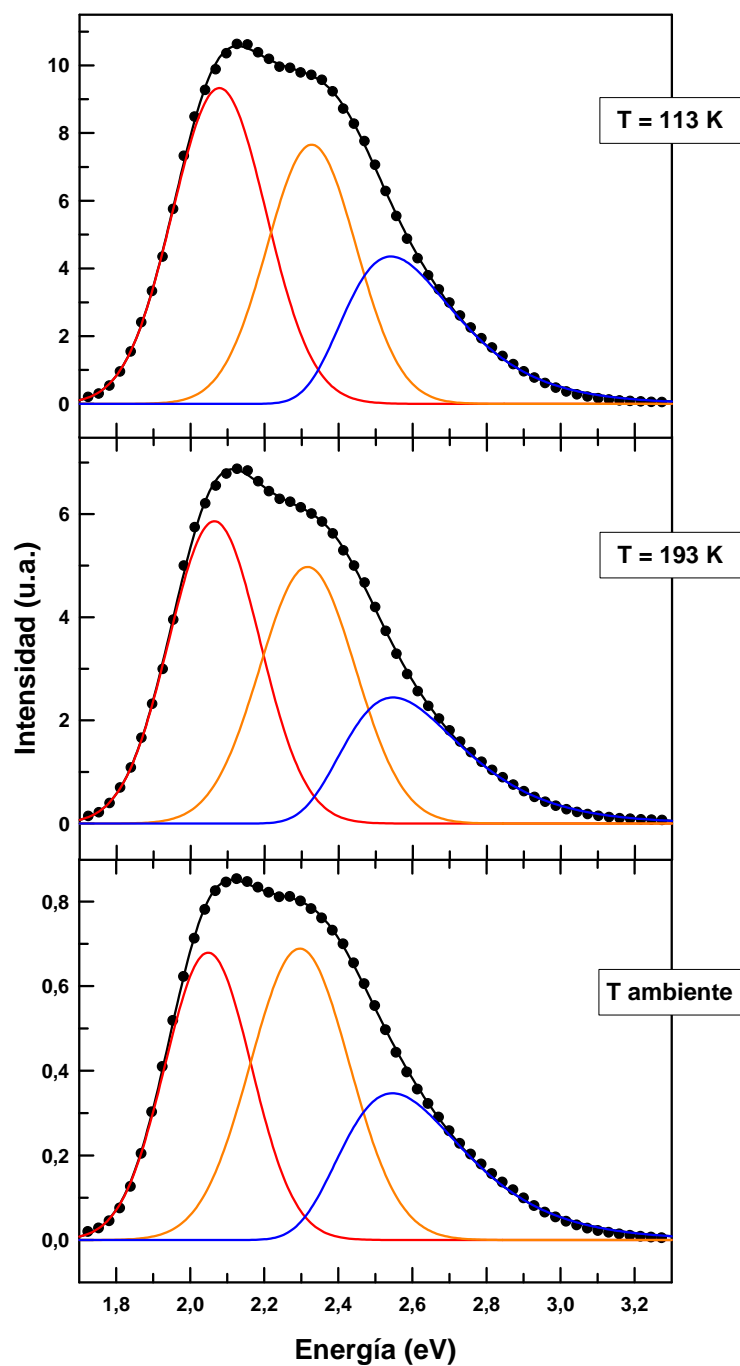
**Figura 5.6 Evolución del espectro de excitación normalizado con la (a) temperatura, y (b) longitud de onda de emisión, para muestras de CaSZ sin reducir**

Estudios Mediante Espectroscopías Ópticas de Defectos Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y CaO

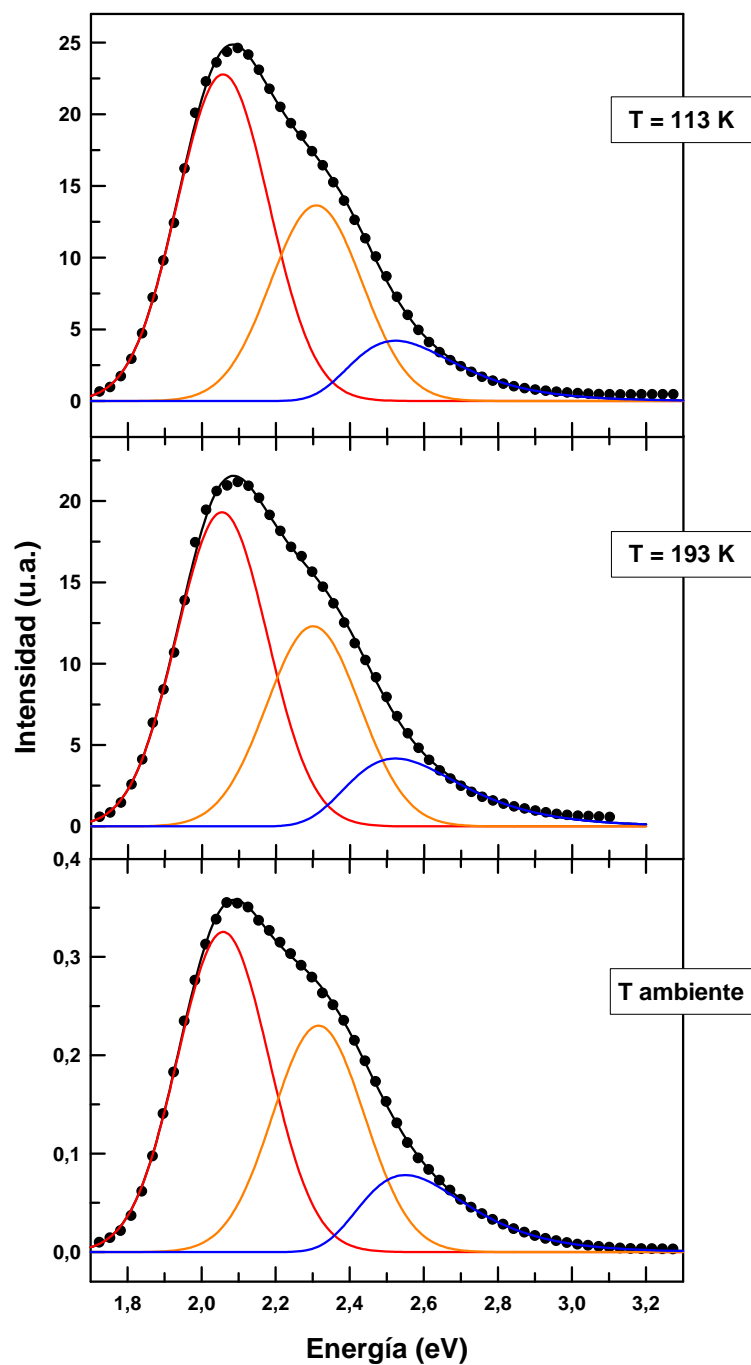
Las Figuras 5.7 - 5.9 muestran la dependencia con la temperatura del espectro de emisión de las muestras de CaSZ con tres longitudes de onda de excitación diferentes.



**Figura 5.7** Evolución del espectro de emisión con la temperatura para la muestra CaSZ sin reducir ( $\lambda_{\text{EX}}=4,86\text{eV}=255\text{nm}$ ). Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0.999.



**Figura 5.8** Evolución del espectro de emisión con la temperatura para la muestra CaSZ sin reducir ( $\lambda_{\text{EX}}=4,35\text{eV}=285\text{nm}$ ). Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0.999



**Figura 5.9** Evolución del espectro de emisión con la temperatura para la muestra CaSZ sin reducir ( $\lambda_{EX}=3,94\text{eV}=315\text{nm}$ ). Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0.999

En todos los casos observamos que la banda roja del espectro de emisión es la que muestra el mayor aumento en su intensidad relativa al disminuir la temperatura, de manera similar a las muestras de YSZ.

Es importante resaltar que el comportamiento de cada una de las componentes en las que se ha descompuesto el espectro de emisión evoluciona de forma diferente con la temperatura, indicando claramente que se trata de bandas asociadas a distintos centros (ver Figuras 5.7-5.9). Este comportamiento desigual se podrá apreciar en más detalle en la próxima sección en la que se estudia la evolución con la temperatura del primer y segundo momento de cada banda que compone el espectro de emisión.

### 5.2.3 Conclusiones

Las circonas totalmente estabilizadas en fase cúbica son estructuras cristalinas con gran cantidad de defectos. La alta concentración de iones dopantes y la consecuente generación de vacantes aniónicas para compensar la carga eléctrica, generan una gran variedad de defectos tanto simples como complejos, y tanto en la subred catiónica como en la aniónica. En YSZ y CaSZ los defectos asociados a vacantes aniónicas son los dominantes como consecuencia del proceso de estabilización. Por este motivo muchos autores han sugerido la posibilidad de formación de centros de color, en particular centros tipo-F, durante el proceso de estabilización (Paje & Llopis, 1996) (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Stapper, Bernasconi, Nicoloso, & Parrinello, 1999) (Aleksandrov, y otros, 1984) (Azzoni & Paleari, 1989) (Wright, Thorp, Aypar, & Buckley, 1973) (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Azzoni & Paleari, 1989) (Orera, Merino,

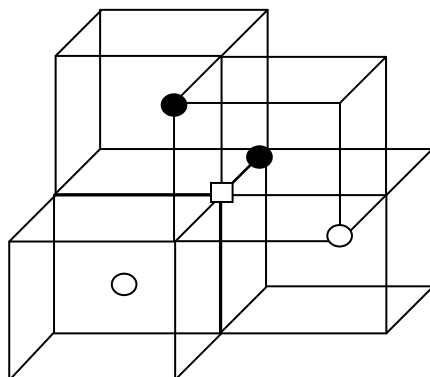
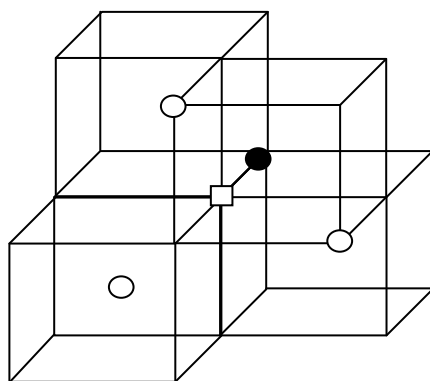
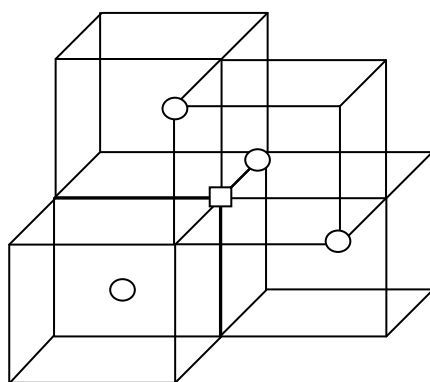


Chen, Cases, & Alonso, 1990) (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) (Zu, Zhu, Wang, & Ewing, 2007).

Por otro lado, resultados de experimentos sobre luminiscencia y absorción óptica apuntan a que los espectros de absorción, excitación y emisión también se deben a transiciones electrónicas de defectos tipo centros-F (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Stapper, Bernasconi, Nicoloso, & Parrinello, 1999) (Paje & Llopis, 1996) (Batygov, Vashchenko, Kudryavtsev, Klimkovich, & Lomonova, 1988) (Aleksandrov, y otros, 1989) (Llopis, 1990) (Camagni, Galinetto, & Samaggia, 1992) (Paje & Llopis, 1992) (Paje & Llopis, 1993) (Paje & Llopis, 1994) (Paje & Llopis, 1994) (Paje, García, Llopis, Saavedra, & Parada, 1995) sin que haya un consenso sobre el tipo de complejo específico responsable de la luminiscencia observada.

Sin embargo, en una serie de trabajos recientes utilizando difracción de rayos-X, Li et al. (Li, Chen, & Pender-Hann, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1994) proponen varios modelos de estructura de vacantes de oxígeno en los cristales de YSZ. Establecen que existen tres posibilidades, o modelos, para la posición de la vacante aniónica, todas en coordinación-cuatro, como se muestra en la Figura 5.10. El primer modelo consiste de dos iones de  $Zr^{4+}$  como vecinos más próximos a la vacante de oxígeno (tipo-F). En el segundo modelo un ión de  $Zr^{4+}$  es sustituido por un ión de  $Y^{3+}$  como vecino más próximo constituyendo un centro tipo- $F_A$ ; finalmente, en el tercer modelo dos iones de  $Zr^{4+}$  son sustituidos por dos iones  $Y^{3+}$  como vecinos más próximos a la vacante de oxígeno dando lugar a centros de tipo- $F_{AA}$ .

Estas tres posibles configuraciones estructurales para la vacante de oxígeno ( $Y-V_O-Y$ ,  $Y-V_O-Zr$  y  $Zr-V_O-Zr$ ) propuestas por Li et al. (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1994) (Li, Chen, & Pender-Hann, 1993) han sido utilizadas por otro grupo de investigadores, Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999), para analizar los espectros de emisión de monocristales de YSZ.

**Modelo 3: Y- $V_0$ -Y****Modelo 2: Y- $V_0$ -Zr****Modelo 1: Zr- $V_0$ -Zr**

○ Zr      ● Y      □ Vacante de Oxígeno

**Figura 5.10 Ilustración esquemática de los tres modelos para la vacante de oxígeno  $V_0$**  (Li, Chen, & Pender-Hann, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993).

En el experimento desarrollado por Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999) las muestras de YSZ se excitaban con un laser pulsado y con longitudes de onda de 213 nm, 266 nm y 355 nm, obteniendo tres bandas de emisión estrechas claramente diferenciables. Cada una de ellas se asoció a un centro diferente, de manera que cada uno de los centros presenta un espectro de excitación/emisión característico, así como una cierta energía de activación para la extinción térmica y diferentes coeficientes de decaimiento de la emisión. Los máximos de las bandas de emisión a temperatura ambiente observadas por Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999) se encuentran en 2,07 eV (599 nm), 2,25 eV (551 nm) y 2,69 eV (461 nm). Es importante resaltar que estos máximos coinciden con los centroides de las bandas en las que hemos descompuesto el espectro de emisión de las muestras de YSZ y CaSZ, y a las que llamaremos de ahora en adelante, Banda Roja, Banda Amarillo-Naranja y Banda Azul, respectivamente, ver Figuras 5.1 y 5.4.

La asignación establecida por Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999) para el origen de la luminiscencia en monocristales de YSZ se explica a continuación. Postulan que el estado fundamental de una vacante de oxígeno en óxidos podría encontrarse debajo de la banda de valencia y debería tener un electrón atrapado, i. e. centro- $F^+$ , de manera similar a lo postulado por investigadores anteriores (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Choi & Takeuchi, 1983). Al colocar un segundo electrón en estas vacantes durante la irradiación fotónica se produce un hueco en la banda de valencia y tres posibles centros tipo-F, un centro intrínseco y dos extrínsecos. Entonces, basándose en el modelo de Li et al. (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1994) (Li, Chen, & Pender-Hann, 1993), Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999) asignan la luminiscencia de la Banda Roja a Centros- $F_{AA}$  ( $Y-V_0-Y$ ), la Banda Amarillo-Naranja a Centros- $F_A$  ( $Y-V_0-Zr$ ) y la Banda Azul a Centros-F ( $Zr-V_0-Zr$ ).

Estas asignaciones no son completamente nuevas, sino una recopilación de trabajos realizados anteriormente. En particular, Washman et al. (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) observaron un desplazamiento del máximo de la banda de emisión hacia mayores energías con el aumento en la concentración del dopante en muestras de YSZ. Proponen que este corrimiento hacia el azul se debe a un cambio en la intensidad relativa de dos bandas de emisión superpuestas, y asignan la emisión centrada en 2,27 eV (542 nm) a vacantes de oxígeno asociadas con itrio. PaiVerneker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) habían postulado en su trabajo que al menos un 50% de los iones de  $Y^{3+}$  se encontraban físicamente cerca de una vacante. Y como hemos mencionado en el capítulo anterior, propone que el complejo  $F_A$  es el responsable del borde de absorción óptica. Es interesante notar que ambos coinciden en que el defecto principal que determina las propiedades ópticas y luminiscentes del cristal de YSZ es el mismo.

Otras investigaciones que confirman esta línea de pensamiento son los trabajos realizados por Batygov et al. (Batygov, Vashchenko, Kudryavtsev, Klimkovich, & Lomonova, 1988) y Camagni et al. (Camagni, Galinetto, & Samaggia, 1992), entre otros (Bonola, Camagni, Chiodelli, & Samoggia, 1991). Estudian la luminiscencia de  $ZrO_2$  con diferentes concentraciones de  $Y_2O_3$ . Proponen que el espectro ancho y asimétrico de la emisión se compone de la superposición de dos bandas de emisión distintas, asignando la luminiscencia centrada en  $\sim 2,6$  eV a defectos intrínsecos mientras que la luminiscencia centrada entre 2,3-2,5 eV se debe a defectos extrínsecos.

Por todo lo antes expuesto, hemos decidido descomponer los espectros de emisión de los monocristales de Y-FSZ y Ca-FSZ estudiados en esta investigación, en tres bandas distintas (ver Figura 5.1 y 5.4) y asociar cada una de ellas a los defectos propuestos anteriormente (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1994) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1994) (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999), ver Tabla 5.1.

**Tabla 5.1 Máximo de los componentes de la banda de emisión para las muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  sin reducir a temperatura ambiente.**

	Máximo de los Componentes de la Banda de Emisión		
	Roja Centros- $F_{AA}$ ( $Y-V_0-Y$ )	Amarillo-Naranja Centros- $F_A$ ( $Y-V_0-Zr$ )	Azul Centros- $F$ ( $Zr-V_0-Zr$ )
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	2,00 eV	2,20 eV	2,59 eV
$\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	2,05 eV	2,29 eV	2,64 eV
N. G. Petrick 1999	2,07 eV	2,25 eV	2,69 eV

Note, que según esta asignación de defectos, la contribución principal de la luminiscencia son vacantes asociadas con itrio, confirmando lo propuesto por Washman et al. (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990) y PaiVerneker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989)

Otros estudios de luminiscencia más extensos y detallados en muestras de circona dopadas con diferentes óxidos estabilizantes, y a los que cita Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999), han sido realizados por el grupo de investigación de Llopis et al. (Paje & Llopis, 1996) (Llopis, 1990) (Paje & Llopis, 1992) (Paje & Llopis, 1993) (Paje & Llopis, 1994) (Paje & Llopis, 1994) (Paje, García, Llopis, Saavedra, & Parada, 1995) (Torres & Llopis, 2009) (Torres, Paje, & Llopis, 1995) (Torres, Paje, & Llopis, 1995) (Morell, Katiyar, Torres, Paje, & Llopis, 1997) (Torres D. I., Paje, Llopis, Morell, & Katiyar, 1997) (Torres, Llopis, Pérez, Morell, & Katiyar, 1999). Los resultados más relevantes concernientes a la discusión actual se listan a continuación:

- Estudian la luminiscencia de muestras de  $\text{ZrO}_2$  estabilizadas con  $\text{CaO}$  y con  $\text{MgO}$ . Encuentran que los espectros de excitación y emisión dependen del óxido estabilizante. Sugieren una conexión de la luminiscencia con los niveles electrónicos modificados por defectos generados por la presencia de iones de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Postulan que se están formando centros-F (Llopis, 1990).

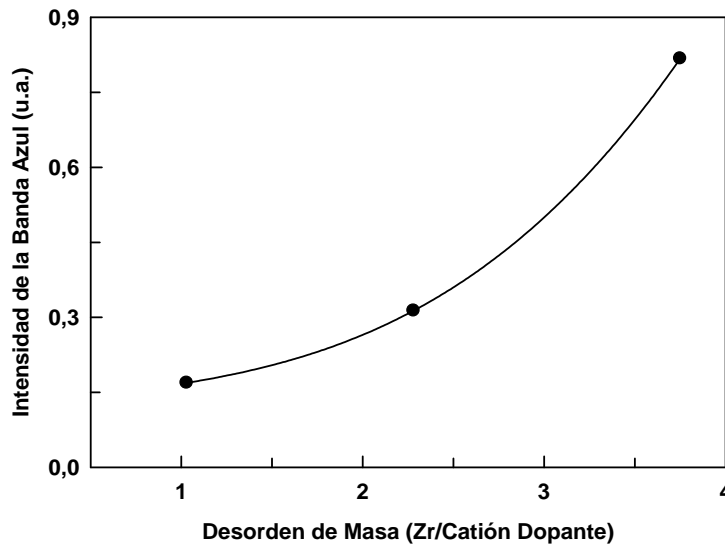
- Estudian la luminiscencia de monocristales estabilizados en fase cúbica de  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ . El espectro de emisión muestra una luminiscencia azul-verde centrada en 2,43 eV (510 nm) con una emisión secundaria en la región amarillo-naranja. Descomponen el espectro de emisión en dos bandas anchas, siendo la componente azul-verde la más prominente. Adjudican la luminiscencia a centros tipo- $\text{F}_A$  (Paje & Llopis, 1992).
- Estudian la luminiscencia de monocristales estabilizados en fase cúbica de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . El espectro de emisión muestra una luminiscencia amarillo-naranja centrada en 2,05 eV (605 nm) con una emisión secundaria en la región verde. Descomponen el espectro en dos bandas anchas, siendo la emisión amarillo-naranja la más prominente (Paje & Llopis, 1993).
- Estudios de resolución temporal y caídas de luminiscencia han demostrado que existe más de un centro responsable de la luminiscencia en los cristales de circona estabilizados con  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  (Paje & Llopis, 1992) (Paje & Llopis, 1993) (Paje & Llopis, 1994).

Para poder interpretar estos resultados debemos recordar el trabajo teórico realizado por Bogicevic et al. (Bogicevic & Wolverton, 2001) (Bogicev, Wolverton, Crosbie, & Stechel, 2001) (Bogicevic & Wolverton, 2003) sobre las tendencias del ordenamiento de defectos intrínsecos mediante análisis de las preferencias energéticas de compuestos de circona con diferentes concentraciones de dopado, expuesto en el capítulo 2. Uno de los resultados establece que mientras mayor sea el tamaño del ión dopante, más favorecida estará la interacción vacante-Zr. Por el contrario, si el tamaño del ión dopante es muy parecido a los iones de zirconio, no habrá una preferencia de las vacantes a asociarse ni con el dopante ni con la matriz ( $\text{Zr}^{4+}$ ).

Analicemos el desorden de masa que introducen los iones dopantes debido a la diferencia en masa:

$$\frac{Zr}{Y} = 1,03 \quad \frac{Zr}{Ca} = 2,28 \quad \frac{Zr}{Mg} = 3,75 \quad (5.19)$$

Podemos observar que el ión  $Mg^{+2}$  es el que introduce un desorden de masa mayor en la red cristalina, y según Bogicevic et al. (Bogicevic & Wolverton, 2001) (Bogicevic, Wolverton, Crosbie, & Stechel, 2001) (Bogicevic & Wolverton, 2003) las interacciones vacante-Zr estarán más favorecidas al estabilizar el cristal con este ión que con los demás. Los resultados del grupo de investigación de Llopis et al. (Llopis, 1990) (Paje & Llopis, 1992) (Paje & Llopis, 1993) (Paje & Llopis, 1994) (Paje & Llopis, 1994) (Torres, Paje, & Llopis, 1995) (Torres D. I., Paje, Llopis, Morell, & Katiyar, 1997), expuestos anteriormente, apoyan la asignación realizada por Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999). El espectro de emisión de las muestras de  $ZrO_2$ -MgO está dominado por la banda azul, centros-F ( $Zr-V_O-Zr$ ), y su contribución disminuye a medida que el desorden de masa introducido por el ión dopante en la red cristalina disminuye. Como resultado tenemos que la intensidad relativa de la banda azul es menor en las muestras estabilizadas con CaO, y disminuyendo más aún en las muestras estabilizadas con  $Y_2O_3$ , ver Figura 5.11.



**Figura 5.11 Evolución de la intensidad de la banda azul con el desorden de masa introducido por el catión dopante. La línea**

Estudios Mediante Espectroscopías Ópticas de Defectos Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $Y_2O_3$  y CaO

En otro trabajo realizado por Llopis et al. (Paje & Llopis, 1994) (Paje, García, Llopis, Saavedra, & Parada, 1995) estudian la luminiscencia de muestras de  $\text{ZrO}_2$  con diferentes contenidos de mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ . Los resultados más significativos se detallan a continuación.

Serie con diferentes contenidos de mol %  $\text{CaO}$ :

- Las muestras utilizadas son polvos con un contenido de 0,03 mol % de  $\text{CaO}$  en fase monoclinica, de 1,7 y 8 mol % de  $\text{CaO}$  con una mezcla de las fases monoclinica y tetragonal, y de 10 mol % de  $\text{CaO}$  en fase cúbica.
- Todas las muestras presentan una luminiscencia azul-verde y el máximo de la banda de emisión está centrado en 2,43 eV (510 nm) con dos hombros en 2,77 eV (450 nm) y 2,07 eV (600 nm).
- El espectro de emisión del polvo con 10 mol% de  $\text{CaO}$  en fase cúbica tiene el hombro en 2,07 eV (600 nm) más definido y su semianchura aumenta.
- Los espectros de emisión de los diferentes polimorfos son esencialmente iguales. Proponen que el defecto responsable de la luminiscencia de 2,43 eV (510 nm) es un complejo intrínseco que mantiene esencialmente la misma estructura para los diferentes polimorfos:  $\text{Zr-V}_0\text{-Zr}$ .

Serie con diferentes contenidos de mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :

- Las muestras utilizadas son policristales de 2 y 3 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en fase tetragonal, y 8 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en fase cúbica.
- La semianchura de la banda principal del espectro de excitación, banda amarilla-naranja, aumenta con el contenido de itria.
- Los espectros de resolución temporal de todas las muestras se descomponen en tres bandas, indicando la posibilidad de más de dos centros luminiscentes distintos.
- Los espectros de resolución temporal de las muestras estabilizadas en fase tetragonal muestran una luminiscencia verde, mientras que el



espectro de la muestra estabilizada en fase cúbica muestra la luminiscencia amarillo-naranja observada anteriormente.

Estos resultados también se pueden interpretar a la luz del modelo propuesto por Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999). Se confirma la posibilidad de al menos tres centros diferentes responsables de la luminiscencia en las muestras de circona dopadas con óxidos estabilizantes, siendo uno de ellos el defecto intrínseco  $\text{Zr-V}_0\text{-Zr}$ . Para cantidades bajas de dopado, la banda azul predomina. A medida que el mol % del óxido estabilizante aumenta la cantidad de vacantes de oxígeno en la muestra aumenta favoreciendo el incremento de las bandas asociadas con los defectos vacante-dopante (banda roja y banda amarillo-naranja).

Finalmente, queremos resumir los hallazgos más reveladores obtenidos hasta ahora:

- El espectro de emisión de ambos tipos de monocristales, YSZ y CaSZ, se puede descomponer en tres bandas; banda roja, banda amarillo-naranja y banda azul, cada una asociada a tres complejos distintos, centro- $F_{AA}$ , centro- $F_A$  y centro-F respectivamente, confirmando el modelo establecido por Li et al. (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1993) (Li, Chen, & Penner-Hahn, 1994) (Li, Chen, & Pender-Hann, 1993) y Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999).
- La banda azul, asociada a centros-F ( $\text{Zr-V}_0\text{-Zr}$ ), es mayor en los espectros de emisión de las muestras de CaSZ que en las muestras de YSZ. Esto está en acuerdo con el comportamiento de preferencias energéticas propuesto por Bogicevic et al. (Bogicev, Wolverton, Crosbie, & Stechel, 2001) (Bogicevic & Wolverton, 2001) (Bogicevic & Wolverton, 2003), el cual establece que la formación de este complejo estará más favorecido mientras mayor sea el desorden de masa que introducen los iones dopantes.

- El máximo del espectro de emisión de los cristales de CaSZ, y los respectivos centroides de las tres bandas en las que se ha descompuesto, muestra un desplazamiento hacia mayores energías. Este resultado está en acuerdo con el comportamiento del máximo de la banda de emisión observado por Washman et al. (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990), el cual se desplaza hacia mayores energías con el aumento en la concentración del dopante.

A fin de obtener más información sobre estos centros responsables de la luminiscencia, aplicaremos el método de momentos a cada banda por separado.

### 5.3 Aplicación del Método de Momentos a la Bandas de Luminiscencia

#### 5.3.1 Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

El momento de orden cero ( $M_0$ ) es simplemente el área bajo la banda de emisión y mide directamente el número de centros involucrados en la luminiscencia.  $M_1$  representa el centroide de la banda, mientras que  $m_2$  representa la semianchura. La Figura 5.12 muestra la evolución del momento de orden cero con la temperatura para las tres bandas en las que hemos descompuesto el espectro de emisión. La disminución del área bajo cada banda con el aumento en la temperatura es de un 93 % para la roja, 86 % para la amarillo-naranja, y 80 % para la banda azul.

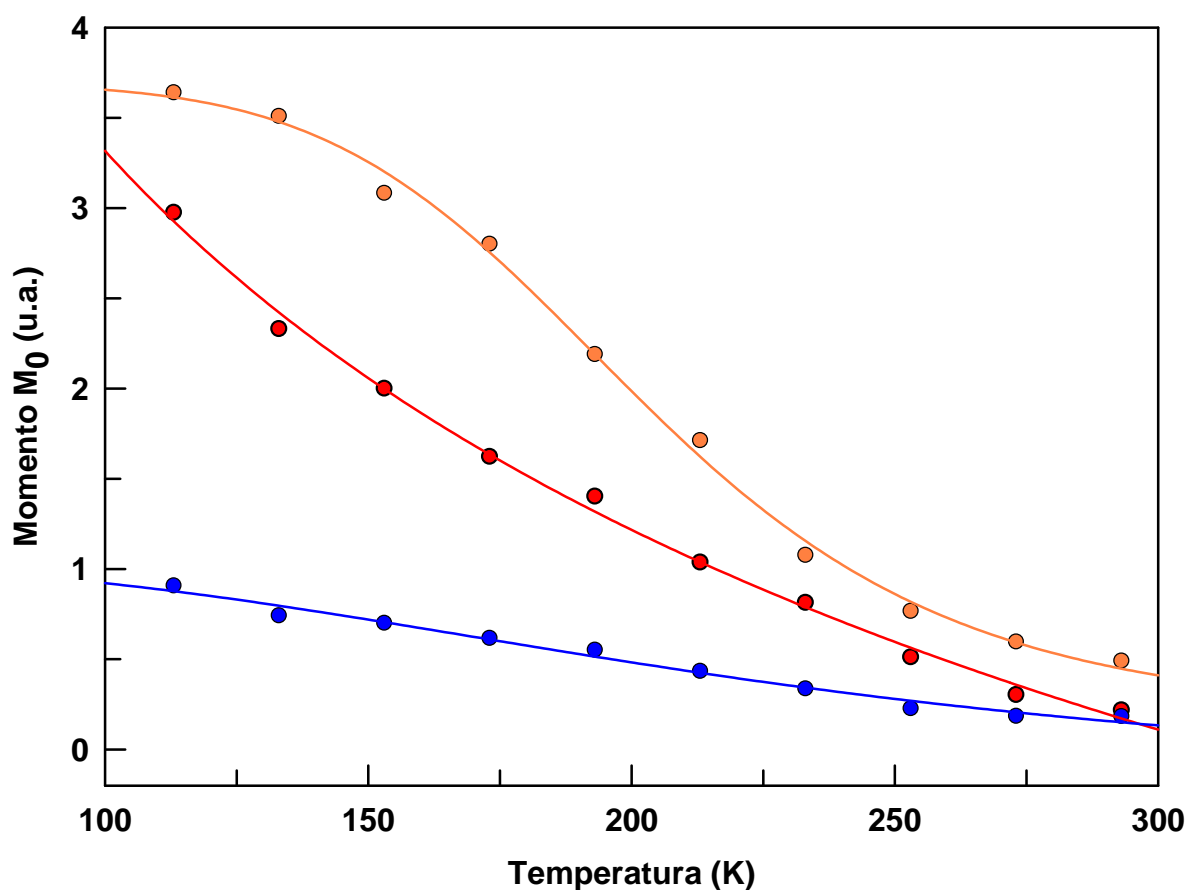


Figura 5.12 Evolución del momento de orden cero,  $M_0$ , en función de la temperatura para las bandas de la muestra YSZ sin reducir. Las líneas continuas sólo sirven como guías.

Se observa que las caídas de los momentos cero de las bandas son distintas, siendo la banda azul la que cae más lentamente con respecto a las otras dos.

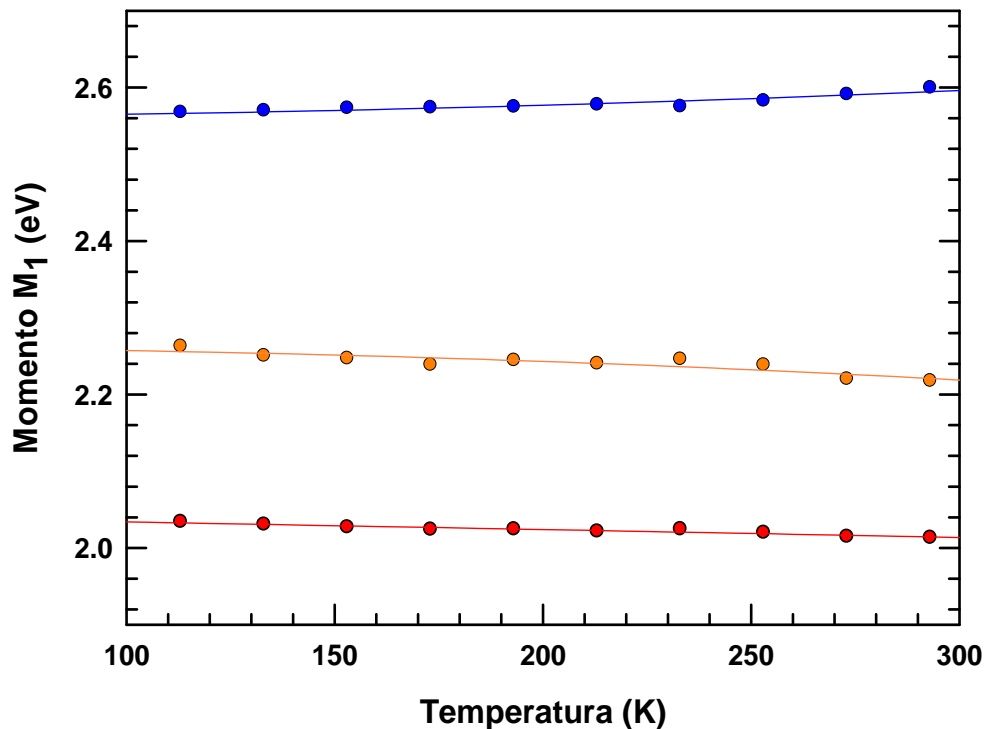
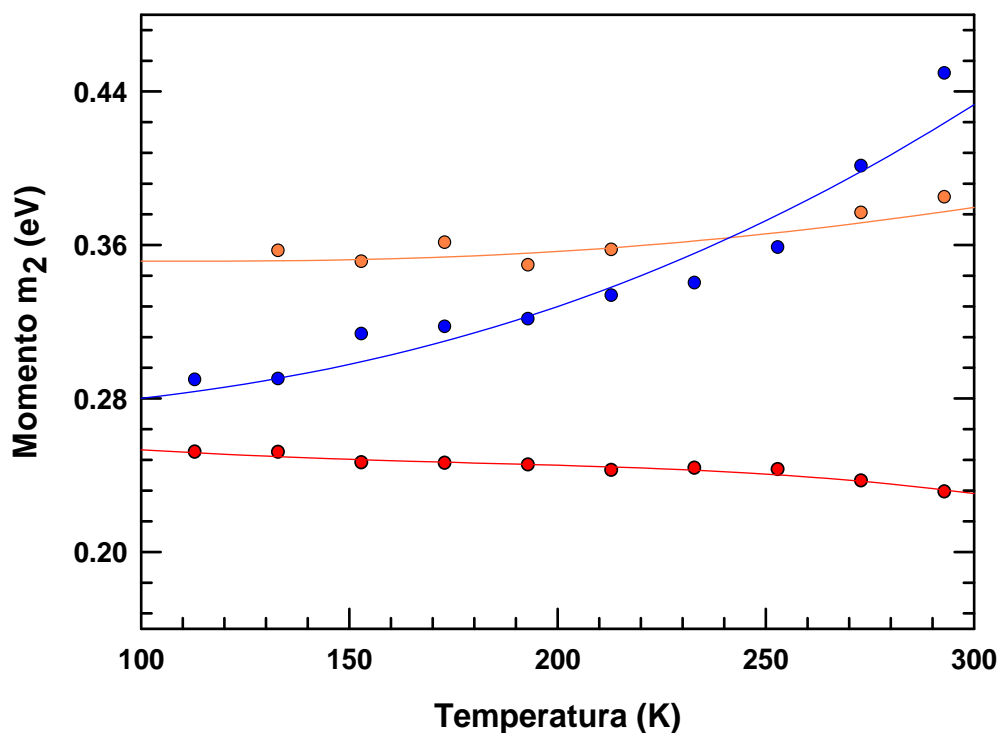
De los resultados experimentales, observamos que no hay una variación significativa en el centroide,  $M_1$ , con la temperatura para ninguna de las bandas en las que hemos descompuesto el espectro de emisión, ver Figura 5.13 (b). Por lo tanto, al ajustar el momento  $M_1$  con la ecuación (3.18) desarrollada por Kelly (Kelly, 1979) obtenemos un acoplamiento lineal entre el estado excitado y el estado fundamental para cada banda, i. e.  $R=1$ . Esto supone una idéntica energía efectiva de fonón para ambos estados, el fundamental y el excitado, para los tres centros luminiscentes.

Por otro lado, se hace imposible obtener un ajuste de la semianchura,  $m_2$ , con la temperatura utilizando la otra ecuación (3.19) desarrollada por Kelly (Kelly, 1979). Esta dificultad para obtener un ajuste de los datos había sido reportado en trabajos anteriores por el grupo de Llopis et al. (Paje & Llopis, 1992) (Paje & Llopis, 1993).

Por esta razón se decidió utilizar la expresión para el segundo momento desarrollada por Bartram et al. (Bartram & Charpie, 1986) para un modelo multimodo de acoplamiento lineal ( $R=1$ ), ecuación (3.24), con una modificación en el parámetro de Huang-Rhys. Con el fin de que el programa de ajuste converja adecuadamente, se expresó el parámetro  $S$  como un polinomio de segundo orden con la temperatura ( $S=S_0+S_1T+S_2T^2$ ). Los parámetros  $S_1$  y  $S_2$  tienden a cero ( $1 \times 10^{-7}$ ) en todos los ajustes realizados. Por lo tanto, las ecuaciones utilizadas para ajustar el momento  $M_1$  y el momento  $m_2$  son (3.18) y (3.24), respectivamente.

En la Figura 5.13 (a) se muestra la dependencia con la temperatura de la semianchura junto con los ajustes para las tres bandas en las que se descompone el espectro de emisión para las muestras YSZ sin reducir. Los parámetros resultantes para  $\hbar\omega_0$ , donde  $\omega_0$  es el valor promedio de frecuencias dentro del intervalo de frecuencias vibracionales, son 0,055 eV ( $444 \text{ cm}^{-1}$ ), 0,081

eV ( $653 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $0,068 \text{ eV}$  ( $548 \text{ cm}^{-1}$ ) para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente.



**Figura 5.13** Evolución en función de la temperatura del (a) momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de YSZ sin reducir. Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24)

Los parámetros de Huang-Rhys,  $S_0$ , obtenidos de la ecuación para el desplazamiento de Stokes  $(2S_0-1)\hbar\omega_0$ , son 18,6, 11,7 y 10,8 para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente. Estos resultados demuestran que existe un fuerte acoplamiento de los centros luminiscentes con la red cristalina, siendo la banda roja (centros- $F_{AA}$ ) la del acoplamiento mayor. Finalmente, obtenemos para la energía de fonón cero,  $E_0$ , la cual representa la energía de transición entre el nivel vibracional cero de ambos estados, un valor de  $\sim 4,1$  eV para las tres bandas (Ver Tabla 5.2).

**Tabla 5.2** Parámetros obtenidos al ajustar las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de las muestras de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  sin reducir.

Muestra	Banda	Máximo excitación	Máximo Emisión	$\hbar\omega_0$	$\Delta E$	$S_0$	$E_0$
<b>Y1-1</b> $\lambda_{EX}=311$ nm	Roja	3,99 eV	2,05 eV	0,055 eV (444 $cm^{-1}$ )	1,99 eV	18,6	4,09 eV
	Amarillo-Naranja	3,99 eV	2,20 eV	0,081 eV (653 $cm^{-1}$ )	1,79 eV	11,7	4,13 eV
	Azul	3,99 eV	2,59 eV	0,068 eV (548 $cm^{-1}$ )	1,40 eV	10,8	4,03 eV

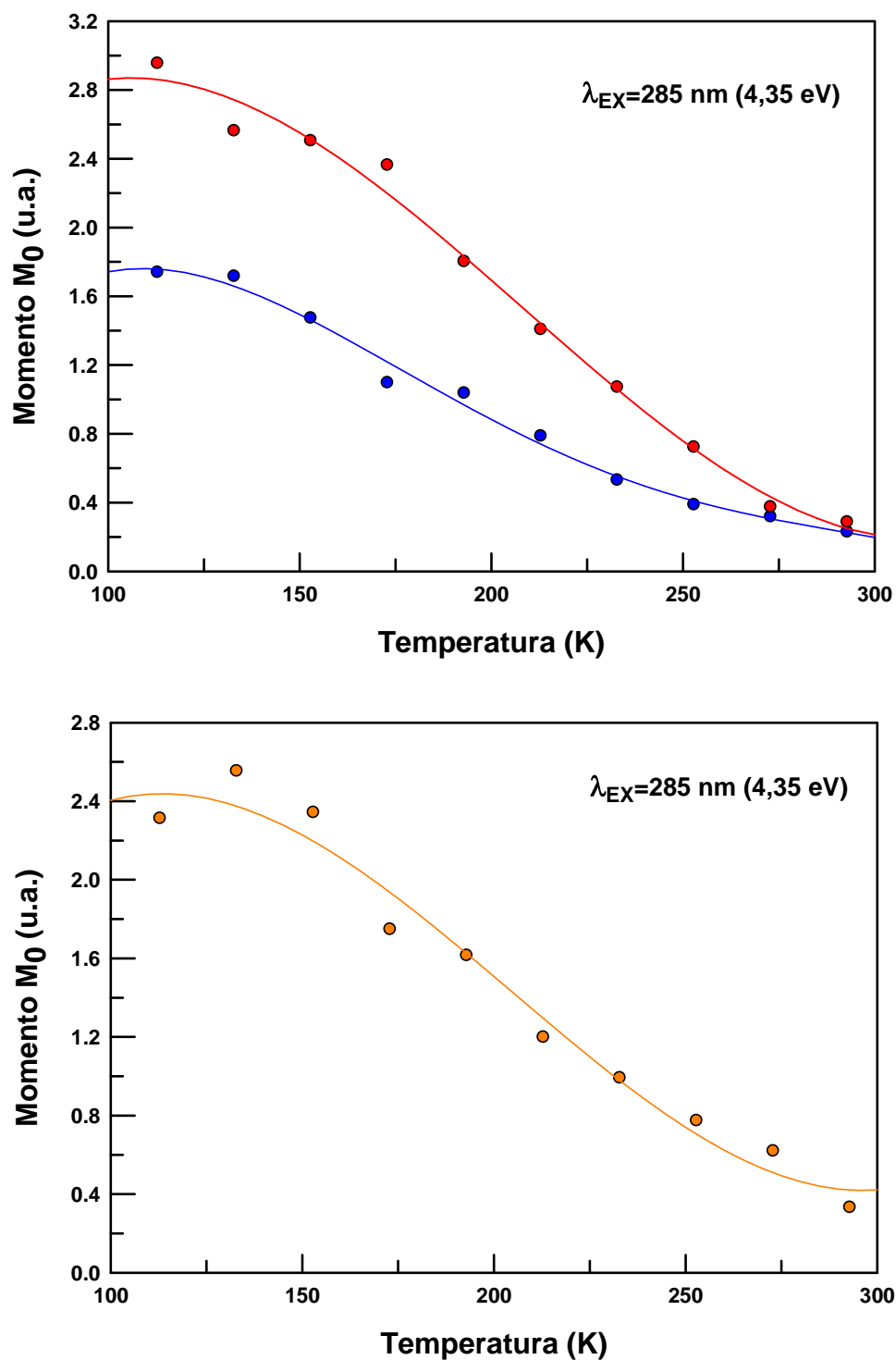
### 5.3.2 Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

Como se ha mencionado en la sección anterior, la configuración espectral de los cristales de CaSZ varía ostensiblemente con la longitud de onda seleccionada para la excitación. Así, al excitar con longitudes de onda menores a 4,35 eV (285 nm) la luminiscencia se ve dominada por la componente verde mientras que si se excita con longitudes de onda mayores se observa un dominio de la componente amarillo-naranja, ver Figura 5.5.

Aplicaremos el método de los momentos a los espectros de emisión de las muestras de CaSZ excitados con tres longitudes de onda diferentes: 3,94 eV (315 nm), 4,35 eV (285 nm), y 4,86 eV (255 nm). Comenzaremos la presentación con los resultados obtenidos de los espectros de emisión excitados con  $\lambda_{\text{EX}}=4,35$  eV (285 nm) la cual produce el máximo en la intensidad de la emisión.

La Figura 5.14 muestra la evolución del momento de orden cero ( $M_0$ ) con la temperatura para las tres bandas en las que hemos descompuesto el espectro de emisión. La disminución del área bajo cada banda con el aumento en la temperatura es de un 90 % para la roja, 86 % para la amarillo-naranja, y 87 % para la banda azul.

De forma similar a la muestra de referencia de YSZ, se observa que las caídas de los momentos cero de las bandas son distintas; sin embargo, es la banda amarillo-naranja la que cae más lentamente con respecto a las otras dos.



**Figura 5.14** Evolución del momento de orden cero,  $M_0$ , en función de la temperatura para las bandas de la muestra CaSZ sin reducir. Las líneas continuas sólo sirven como guías.



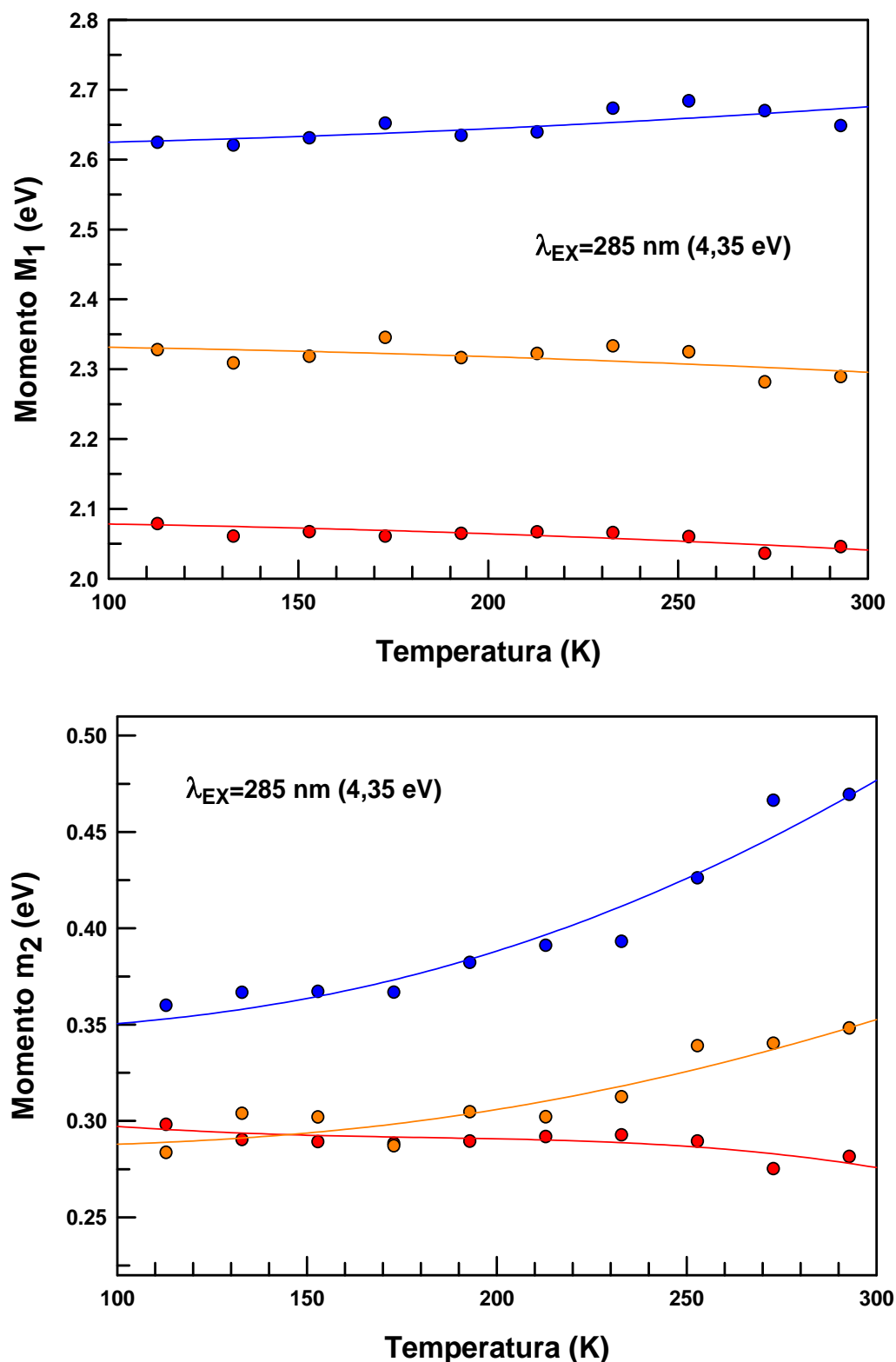


Figura 5.15 Evolución en función de la temperatura del (a) momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de CaSZ sin reducir. Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24) para la parte (a) y la parte (b), respectivamente.

En la Figura 5.15 se muestran la dependencia con la temperatura del centroide,  $M_1$ , y de la semianchura,  $m_2$ , para las tres bandas en las que se descompone el espectro de emisión para las muestras de CaSZ sin reducir excitando con  $\lambda_{EX}=4,35$  eV(285 nm). La línea que une los puntos es un ajuste a las ecuaciones (3.18) para el momento  $M_1$ , y (3.24) para el momento  $m_2$  con la modificación en el parámetro  $S$ , mencionado en la sección anterior.

De forma similar a lo que ocurre con las muestras de YSZ sin reducir, se obtiene un acoplamiento lineal, i.e.  $R=1$ , entre el estado excitado y el estado fundamental para cada banda, ver Figura 5.15 (a). Esto supone una idéntica energía efectiva de fonón para ambos estados, el fundamental y el excitado, para los tres centros luminiscentes. Los parámetros resultantes para  $\hbar\omega_0$ , donde  $\omega_0$  es el valor promedio de frecuencias dentro del intervalo de frecuencias vibracionales, son 0,05 eV ( $419\text{ cm}^{-1}$ ), 0,072 eV ( $581\text{ cm}^{-1}$ ) y 0,068 eV ( $548\text{ cm}^{-1}$ ) para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente.

Los parámetros de Huang-Rhys,  $S_0$ , son 22,6, 14,8 y 13,0 para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente. De forma similar a las muestras de YSZ, estos resultados demuestran que existe un fuerte acoplamiento de los centros luminiscentes con la red cristalina, siendo la banda roja (centros- $F_{AA}$ ) la del acoplamiento mayor. Finalmente, obtenemos para la energía de fonón cero,  $E_0$ , la cual representa la energía de transición entre el nivel vibracional cero de ambos estados, un valor de  $\sim 4,4$  eV para las tres bandas.

Los resultados obtenidos al aplicar del método de momentos a los espectros de emisión excitados con 4.86 eV (255 nm) y 3,94 eV (315 nm) se presentan a continuación (ver figuras 5.16-5.19).

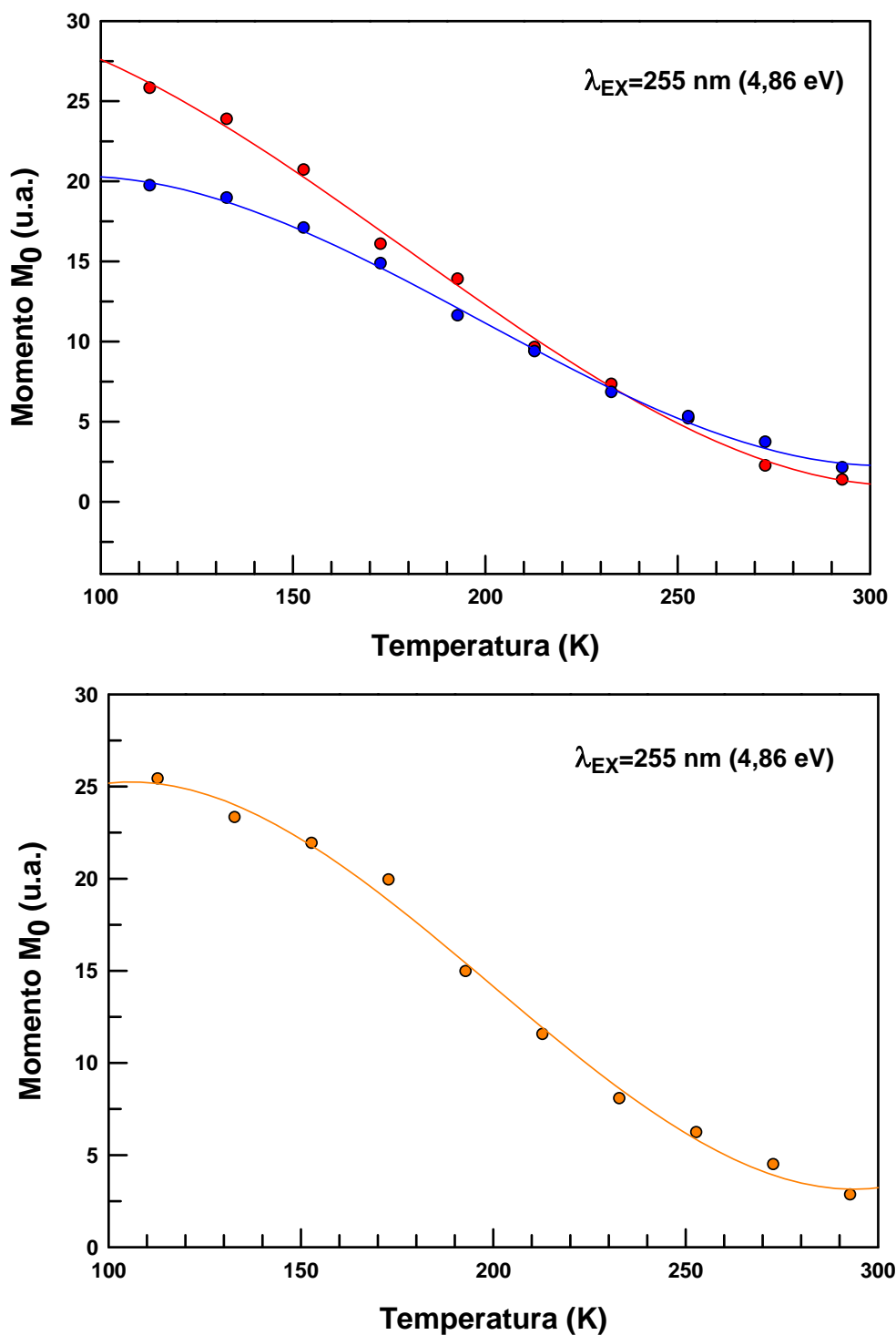


Figura 5.16 Evolución del momento de orden cero,  $M_0$ , en función de la temperatura para las bandas de la muestra CaSZ sin reducir. Las líneas continuas sólo sirven como guías.

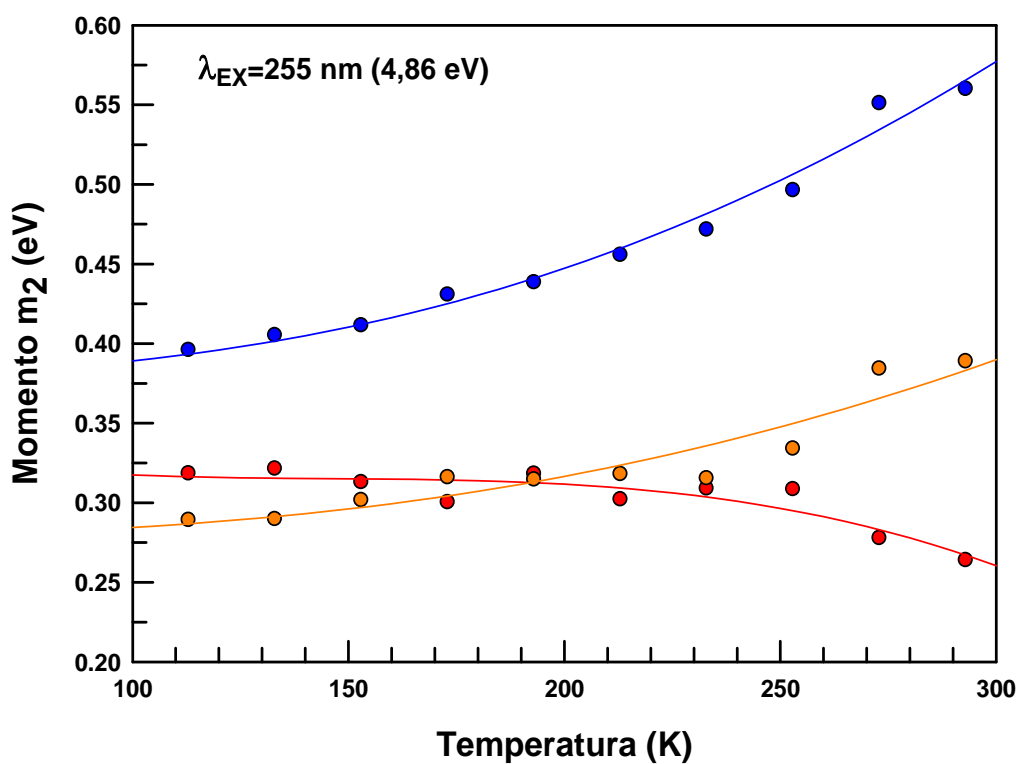
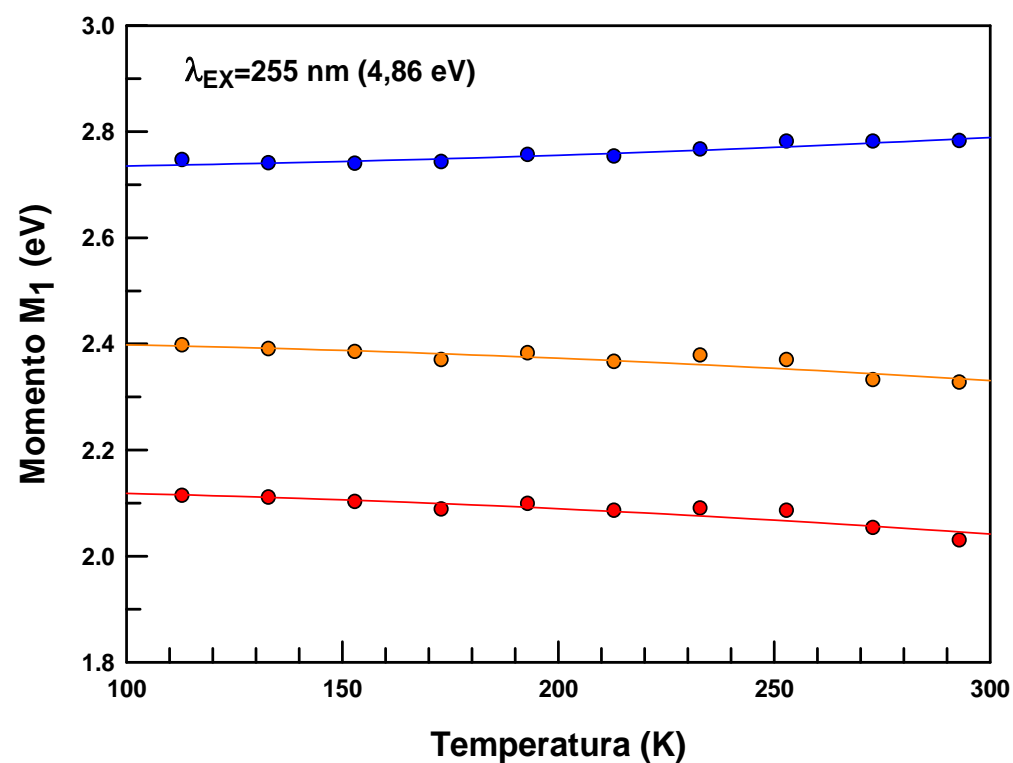


Figura 5.17 Evolución en función de la temperatura del (a) momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de CaSZ sin reducir. Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24) para la parte (a) y la parte (b), respectivamente.

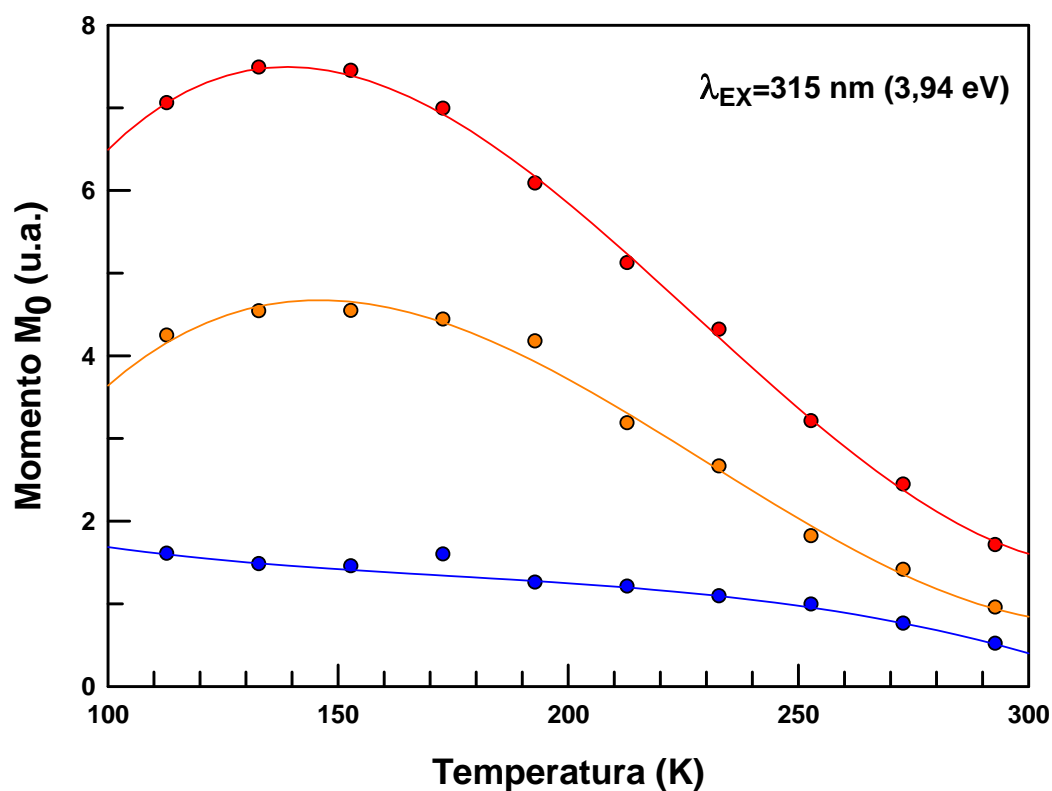


Figura 5.18 Evolución del momento de orden cero,  $M_0$ , en función de la temperatura para las bandas de la muestra CaSZ sin reducir. Las líneas continuas sólo sirven como guías.

En la Tabla 5.3 se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método de momentos para el análisis de las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de los monocristales de CaSZ con las tres longitudes de onda de excitación.

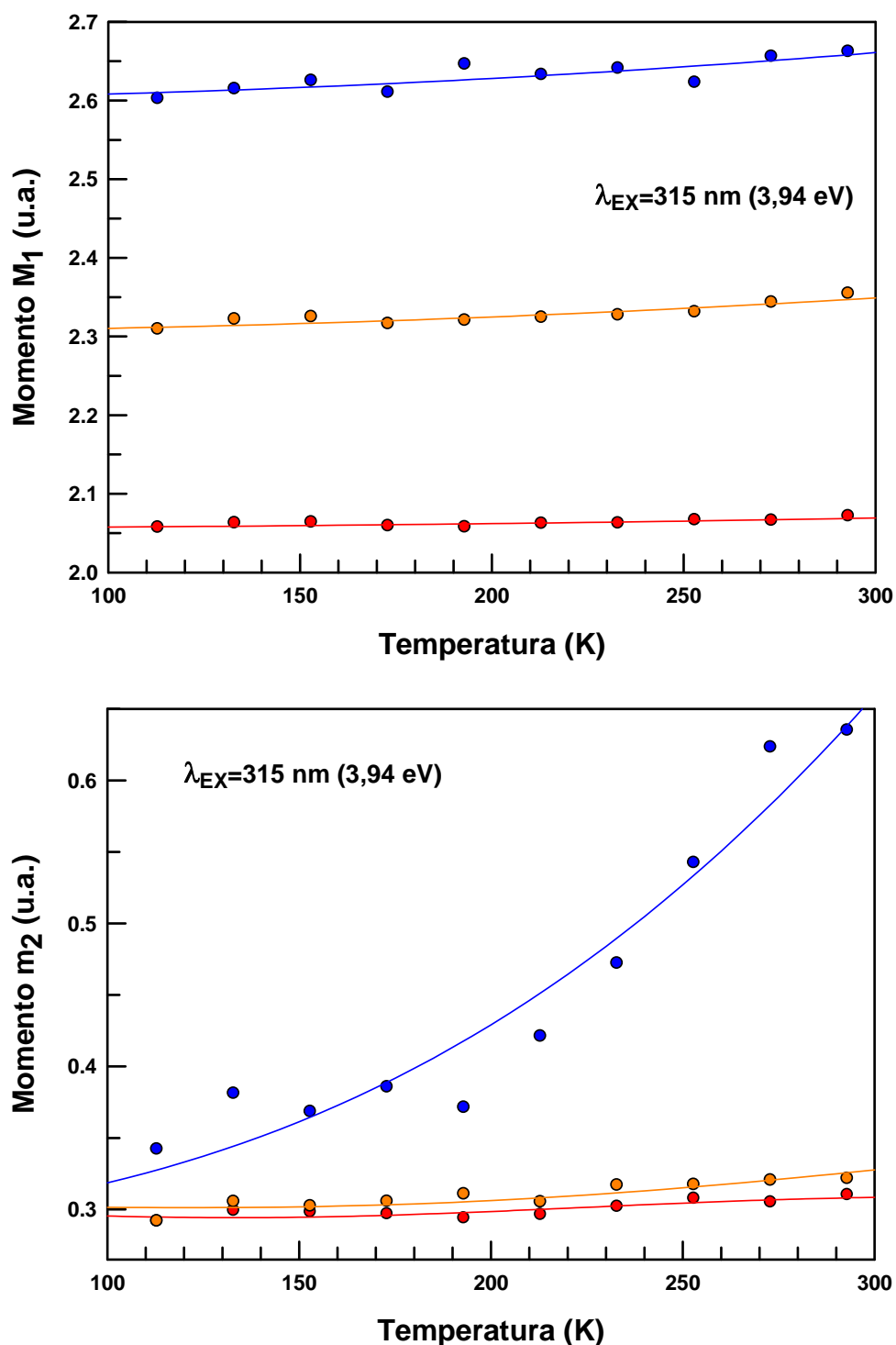


Figura 5.19 Evolución en función de la temperatura del (a) momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de CaSZ sin reducir. Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24) para la parte (a) y la parte (b), respectivamente.

**Tabla 5.3 Parámetros obtenidos al ajustar las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de las muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  sin reducir para tres longitudes de onda de excitación distintas.**

Muestra	Banda	Máximo excitación	Máximo Emisión	$\hbar\omega_0$	$\Delta E$	$S_0$	$E_0$
<b>C1-1</b> $\lambda_{\text{EX}}=285 \text{ nm}$	Roja	4,35 eV	2,05 eV	0,052 eV (419 $\text{cm}^{-1}$ )	2,30 eV	22,6	4,43 eV
	Amarillo-Naranja	4,35 eV	2,29 eV	0,072 eV (581 $\text{cm}^{-1}$ )	2,06 eV	14,8	4,43 eV
	Azul	4,35 eV	2,64 eV	0,068 eV (548 $\text{cm}^{-1}$ )	1,71 eV	13,0	4,38 eV
<b>C1-1</b> $\lambda_{\text{EX}}=255 \text{ nm}$	Roja	4,86 eV	2,07 eV	0,042 eV (339 $\text{cm}^{-1}$ )	2,79 eV	34,0	4,96 eV
	Amarillo-Naranja	4,86 eV	2,37 eV	0,073 eV (589 $\text{cm}^{-1}$ )	2,49 eV	17,5	4,97 eV
	Azul	4,86 eV	2,80 eV	0,067 eV (540 $\text{cm}^{-1}$ )	2,06 eV	15,9	4,86 eV
<b>C1-1</b> $\lambda_{\text{EX}}=315 \text{ nm}$	Roja	3,94 eV	2,06 eV	0,055 eV (444 $\text{cm}^{-1}$ )	1,88 eV	17,6	3,99 eV
	Amarillo-Naranja	3,94 eV	2,32 eV	0,073 eV (589 $\text{cm}^{-1}$ )	1,62 eV	11,6	3,99 eV
	Azul	3,94 eV	2,63 eV	0,067 eV (540 $\text{cm}^{-1}$ )	1,31 eV	10,3	3,98 eV

Como se puede observar (ver Tabla 5.3), los valores obtenidos para la frecuencia media de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y la energía de fonón cero de cada banda se mantienen prácticamente invariables con la longitud de onda de excitación. Por otro lado, los cambios significativos se observan en el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ . Esto se puede deber a la disminución de la intensidad del espectro de emisión al excitar con otras longitudes de onda diferentes a 4,35 eV (285 nm), lo que produce una disminución importante en la intensidad del espectro y una posible desviación de los valores reales de los parámetros.

### 5.3.3 Conclusiones

Se ha logrado aplicar de forma exitosa el método de los momentos al análisis de los espectros de emisión luminiscente de monocristales de circona estabilizados con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$  sin reducir. Los resultados confirman la existencia de al menos tres complejos distintos responsables de la luminiscencia de las muestras estudiadas (centros- $\text{F}_{\text{AA}}$ , centros- $\text{F}_{\text{A}}$  y centros- $\text{F}$ ).

En trabajos anteriores realizados por el grupo de Llopis et al. (Paje & Llopis, 1992) (Paje & Llopis, 1993) en cristales de YSZ, en los que se descompuso el espectro de emisión en dos bandas, se logró ajustar la banda verde exitosamente obteniendo los siguientes parámetros:  $\hbar\omega_0 = 0,046$  eV,  $S=14$  y  $R=1$ . Sin embargo, resultó imposible ajustar y/o obtener parámetros razonables para la banda amarillo-naranja de las muestras de YSZ, ni para ninguna de las dos bandas de los cristales de CaSZ. Los avances realizados en este trabajo de investigación se listan a continuación.

- Los espectros de emisión se deconvolucionaron en tres bandas, contrario al trabajo anterior en el que se descompusieron en dos bandas.
- Se utilizó la expresión desarrollada por Bartram et al. (Bartram & Charpie, 1986), ecuación (3.24), para ajustar el centroide de las bandas, a diferencia del trabajo anterior en el que utilizó la expresión desarrollada por Kelly (Kelly, 1979), ecuación (3.19).
- Se expresó el parámetro de Huang-Rhys,  $\mathbf{S}$ , como un polinomio de segundo orden con la temperatura ( $S=S_0+S_1T+S_2T^2$ ), a fin de que el programa de ajuste utilizado convergiera de forma adecuada. Los parámetros  $S_1$  y  $S_2$  tienden a cero en todos los ajustes realizados.

Los hallazgos más relevantes se resumen en la Tabla 5.4 y en la lista que se presenta a continuación.

- En ambos tipos de cristales, YSZ y CaSZ, se obtiene un acoplamiento lineal,  $R=1$ , entre el estado excitado y el estado fundamental, confirmando que los defectos se comportan de forma similar en ambas muestras.



**Tabla 5.4 Frecuencia promedio de fonón y parámetro Huang-Rhys de las muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  sin reducir.**

Frecuencia Promedio de Fonón ( $\hbar\omega_0$ )	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2\text{-CaO}^*$
Banda Roja, Centros- $F_{AA}$ (Dopante- $V_0$ -Dopante)	0,055 eV	0,052 eV
Banda Amarillo-Naranja, Centros $F_A$ (Dopante- $V_0$ -Zr)	0,081 eV	0,072 eV
Banda Azul, Centros-F (Zr- $V_0$ -Zr)	0,068 eV	0,068 eV

Parámetro Huang-Rhys (S)	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2\text{-CaO}^*$
Banda Roja, Centros- $F_{AA}$ (Dopante- $V_0$ -Dopante)	18,6	22,6
Banda Amarillo-Naranja, Centros $F_A$ (Dopante- $V_0$ -Zr)	11,7	14,8
Banda Azul, Centros-F (Zr- $V_0$ -Zr)	10,8	13,0

\* $\lambda_{EX}=4,35$  eV (285 nm)

- En ambos tipos de muestra, YSZ y CaSZ, el comportamiento del parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , es similar; disminuye a medida que la banda se centra en mayores energías, siendo la banda roja la del acoplamiento mayor, ver Tabla 5.4. Por otro lado, los parámetros  $S_0$  en las muestras de CaSZ son mayores que en las muestras de YSZ en cada banda. Como se expuso en el capítulo 3, el valor del parámetro  $S_0$  mide el acoplamiento del centro luminiscente con la red cristalina. Por lo tanto, era de esperar que los parámetros de Huang-Rhys de los cristales de CaSZ sean mayores debido a que tiene un %molar mayor que las muestras de YSZ.
- En ambas muestras cristalinas la frecuencia promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , de la banda azul es igual, confirmando que es el mismo tipo de defecto. Por otro lado, las frecuencias para las otras dos bandas, banda amarillo-naranja y banda azul, muestran una leve diferencia, ver Tabla 5.4. Estas diferencias eran de esperarse, ya que ambos tipos defectos asociados a estas bandas contienen la contribución del catión dopante.

Estos resultados apoyan el modelo utilizado para explicar el origen de la luminiscencia en monocristales de circonita dopados con itria y calcia.

## 5.4 Método de Momentos en Muestras Termo-Reducidas

### 5.4.1 Tratamientos de Reducción Isotérmicos Acumulativos para CaSZ

Como se ha descrito en el capítulo 4, los cristales se sometieron a tratamientos térmicos reductores acumulativos a una temperatura fija (1343 K) y con diferentes períodos de tiempo. La muestra C1 es característica de tratamientos acumulativos con pequeños períodos de tiempo, mientras que la muestra C2 es típica de tratamientos acumulativos con largos períodos de tiempo.

Los cristales de CaSZ se vuelven amarillos en el primer tratamiento reductor mientras que en los posteriores se vuelven marrones. Otro efecto que se produce en las muestras, además de la coloración y la aparición de la banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm, es la caída de la intensidad de los espectros de emisión con la termo-reducción, ver Figura 5.20.

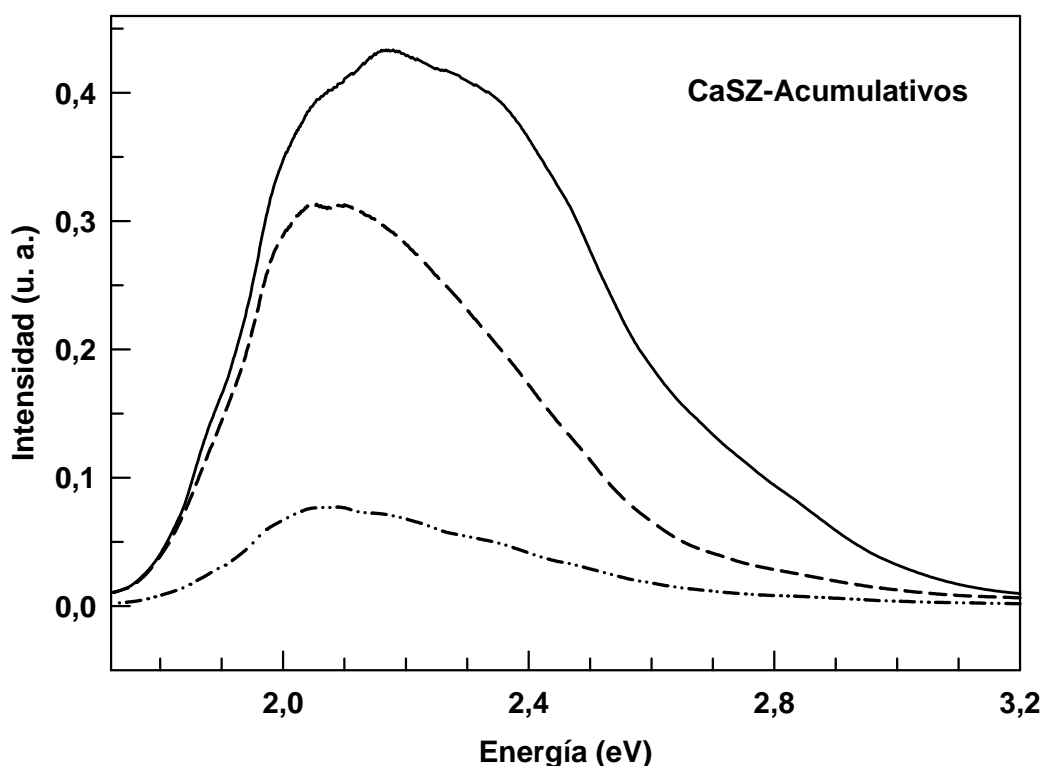
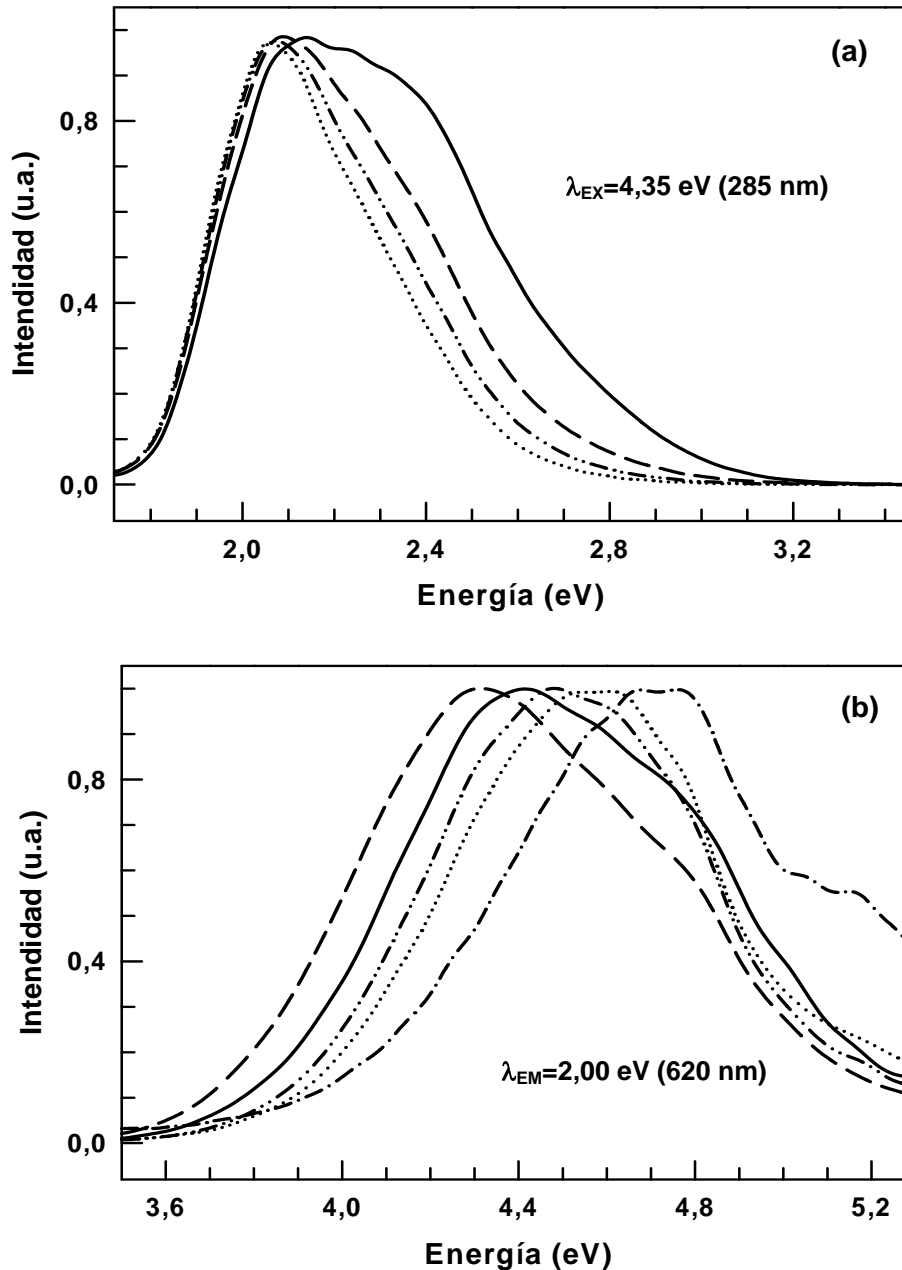
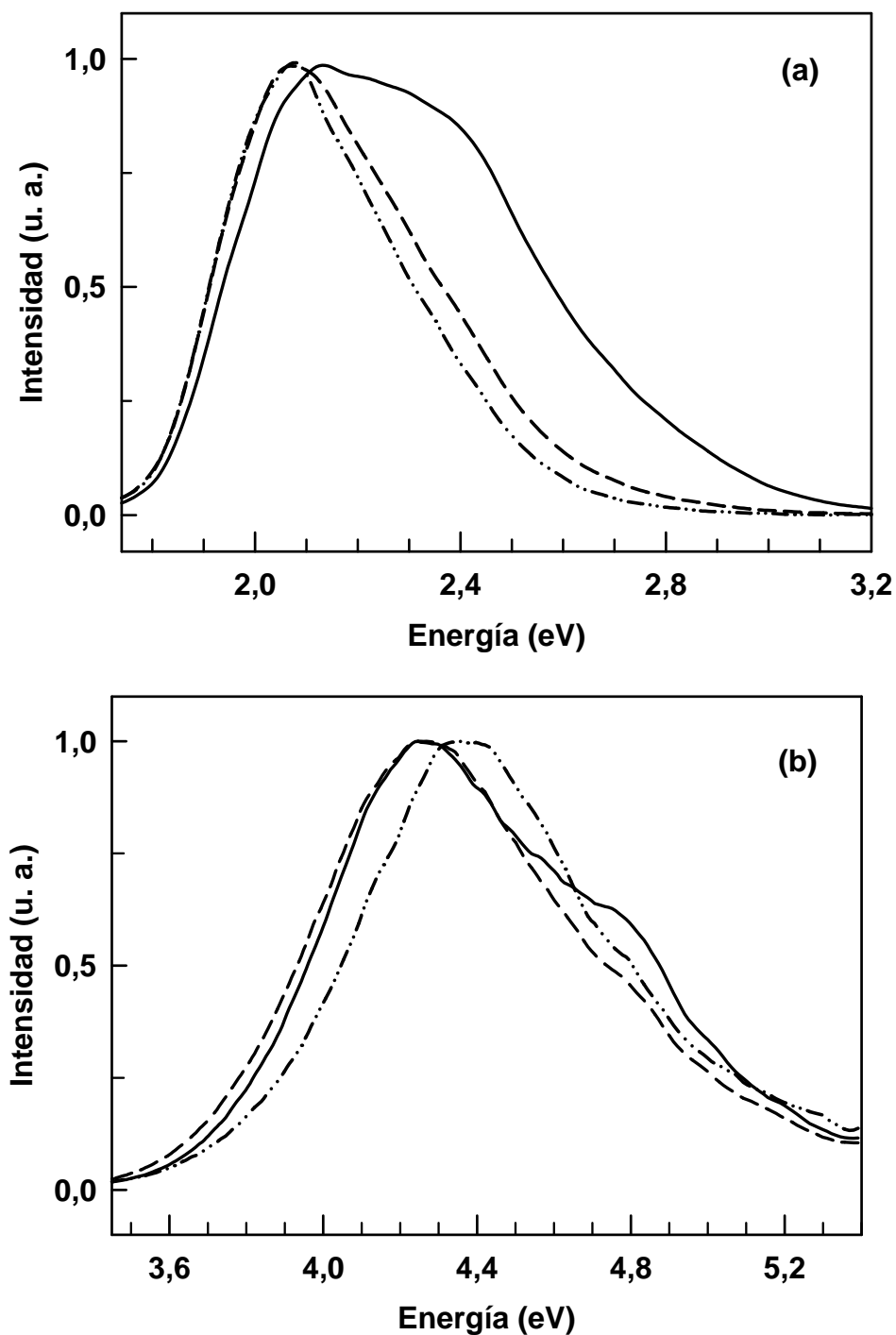


Figura 5.20 Evolución del espectro de emisión de muestras CaSZ con distintos tiempos de tratamiento reductor. — Sin reducir, - - - 100 minutos, — · — 696 minutos.  $\lambda_{EX}=4,35$  eV (285 nm).

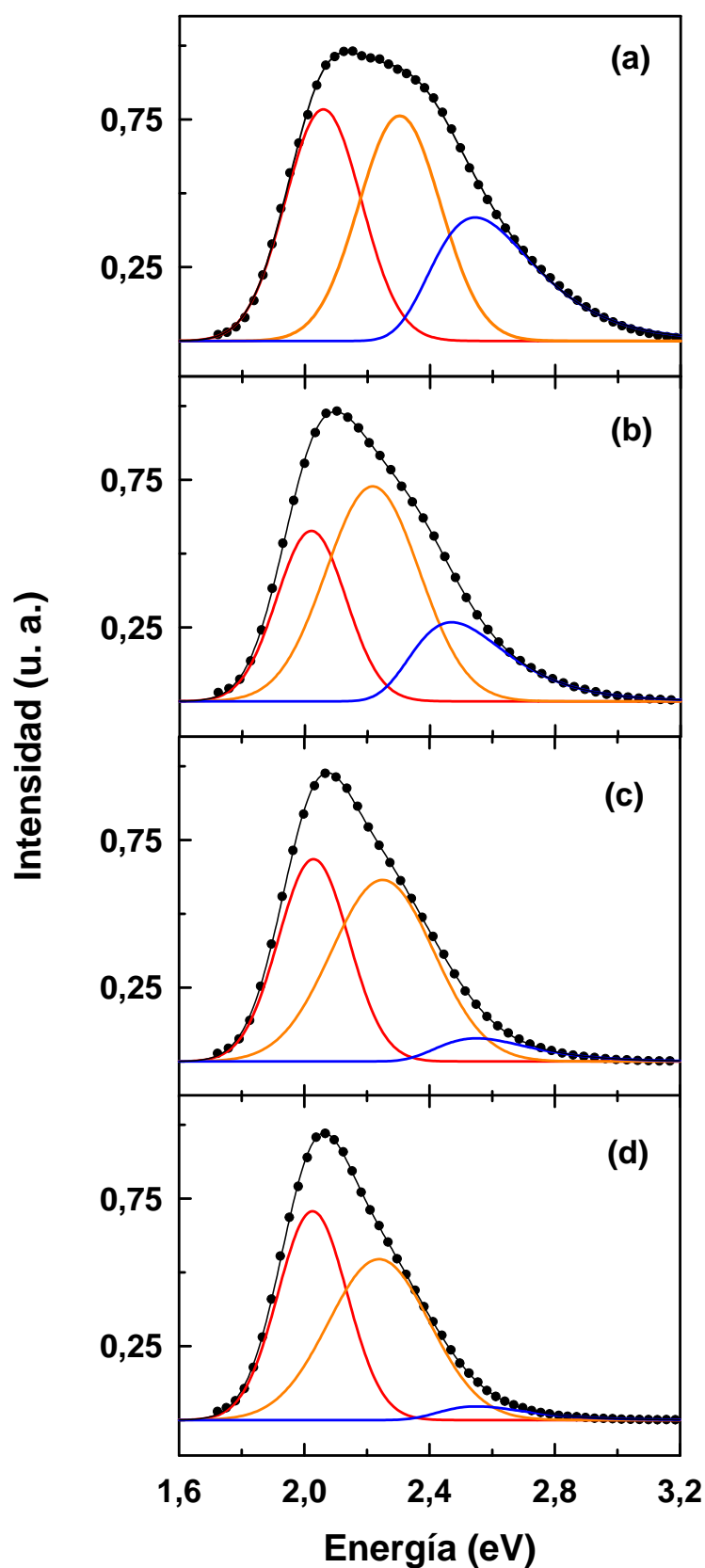
Observamos en la Figura 5.21 (a) y 5.22 (a) que al normalizar los espectros de emisión de ambas muestras, C1 y C2, el perfil cambia significativamente, siendo la zona de las bandas amarillo-naranja y azul las más afectadas por el tratamiento reductor. Este comportamiento se hace más evidente cuando se descompone el espectro de emisión en tres bandas, ver Figuras 5.23 y 5.24.



**Figura 5.21** Evolución de los espectros normalizados de (a) emisión, y (b) excitación a temperatura ambiente de la muestra C1 con los tratamientos reductores. — Sin tratar, --- 5 minutos, - · - 10 minutos, ..... 20 minutos.

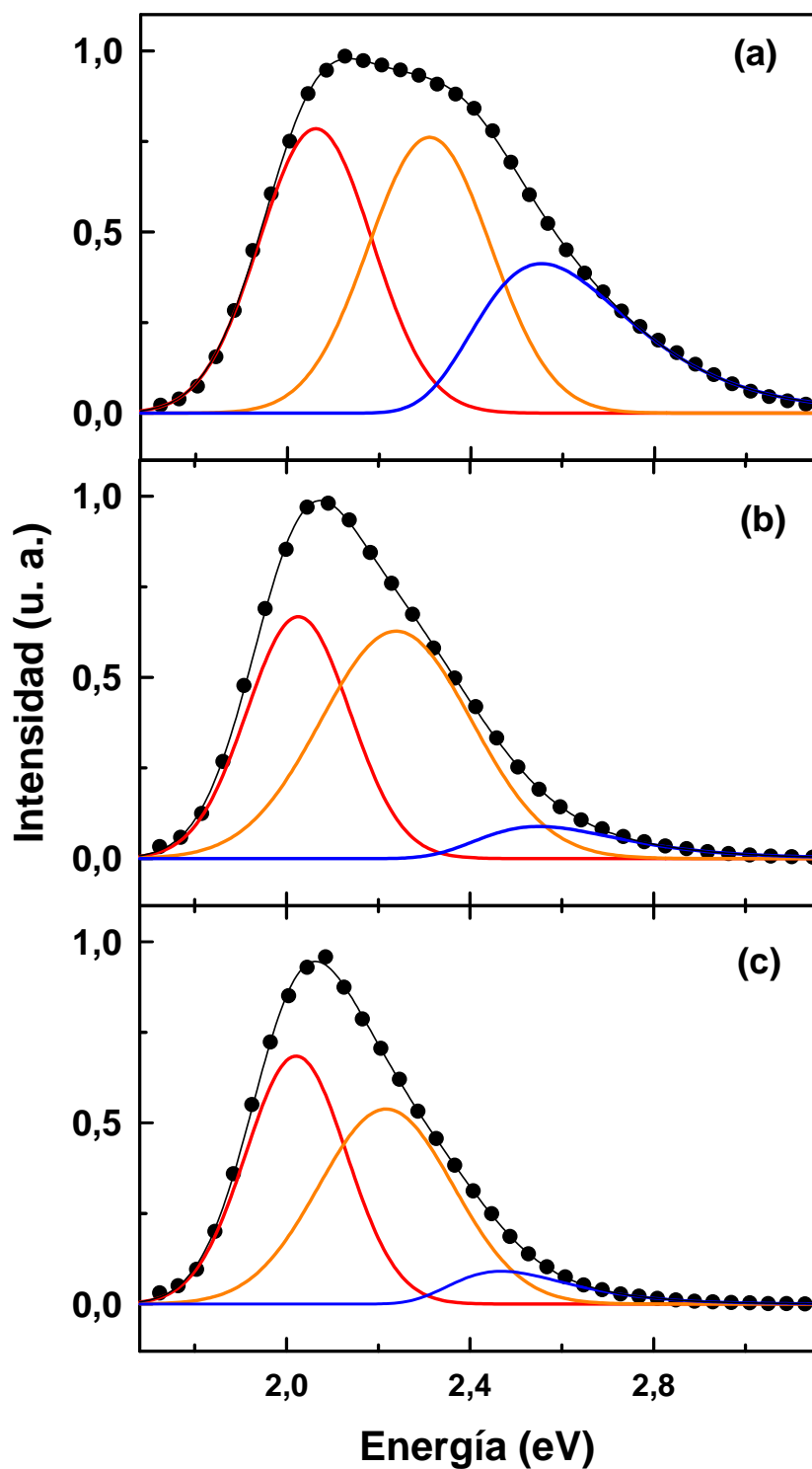


**Figura 5.22** Evolución de los espectros normalizados de (a) emisión, y (b) excitación a temperatura ambiente de la muestra C2 con los tratamientos reductores. — Sin tratar, - - - 210 minutos, — · — 696 minutos.



**Figura 5.23** Evolución del espectro de emisión con los tratamientos termo-reductores para C1 a  $T_{amb}$ . (a) sin reducir, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 20 minutos. Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999.  $\lambda_{EX}=4,35$  eV (285 nm).

Estudios Mediante Espectroscopías Ópticas de Defectos Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $Y_2O_3$  y CaO



**Figura 5.24** Evolución del espectro de emisión con los tratamientos termo-reductores para C2 a  $T_{\text{amb}}$ . (a) sin reducir, (b) 210 minutos, (c) 696 minutos. Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999.  $\lambda_{\text{EX}}=4,35$  eV (285 nm).

Estudios Mediante Espectroscopías Ópticas de Defectos Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y CaO

Se observa que la caída de la intensidad luminiscente con la coloración es distinta para cada banda que compone el espectro de emisión, siendo la banda azul (Centros-F) la que sufre la mayor disminución, ver Figuras 5.23 y 5.24.

Es importante resaltar que el máximo de la banda de excitación de ambas muestras, ver Figura 5.21 (b) y 5.22 (b), se mueve de forma similar al borde de absorción, esto es, en la primera etapa del período de tratamiento, el máximo de excitación se mueve a mayores longitudes de onda (menores energías), sin embargo en los subsiguientes tratamientos térmicos su movimiento es en sentido contrario es decir, hacia menores longitudes de onda (mayores energías) de forma consistente (ver resultados en la Tabla 5.5). Se ha determinado que mientras mayor sea el tiempo de reducción de este primer tratamiento, más pequeño será su desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, ver Figura 5.25.

**Tabla 5.5 Evolución del borde de absorción y el máximo de excitación en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  bajo tratamientos reductores isotérmicos acumulativos a  $T=1343\text{ K}$  ( $1070^\circ\text{C}$ ).**

Muestra	Tratamiento Reductor	Tiempo Acumulado	Borde de Absorción	Máximo de Excitación $\lambda_{\text{EM}}=2,00\text{ eV}$ (600 nm)
<b>C1</b>	0 minutos	0 minutos	272,5 nm (4,55 eV)	285,0 nm (4,35 eV)
	5 minutos	5 minutos	273,5 nm (4,53 eV)	288,8 nm (4,29 eV)
	5 minutos	10 minutos	266,0 nm (4,66 eV)	275,8 nm (4,49 eV)
	10 minutos	20 minutos	260,5 nm (4,76 eV)	272,0 nm (4,56 eV)
	80 minutos	100 minutos	257,0 nm (4,82 eV)	265,5 nm (4,67 eV)
<b>C2</b>	0 minutos	0 minutos	282,5 nm (4,389 eV)	287,0 nm (4,32 eV)
	210 minutos	210 minutos	282,0 nm (4,397 eV)	286,9 nm (4,32 eV)
	480 minutos	696 minutos	275,0 nm (4,509 eV)	277,5 nm (4,47 eV)

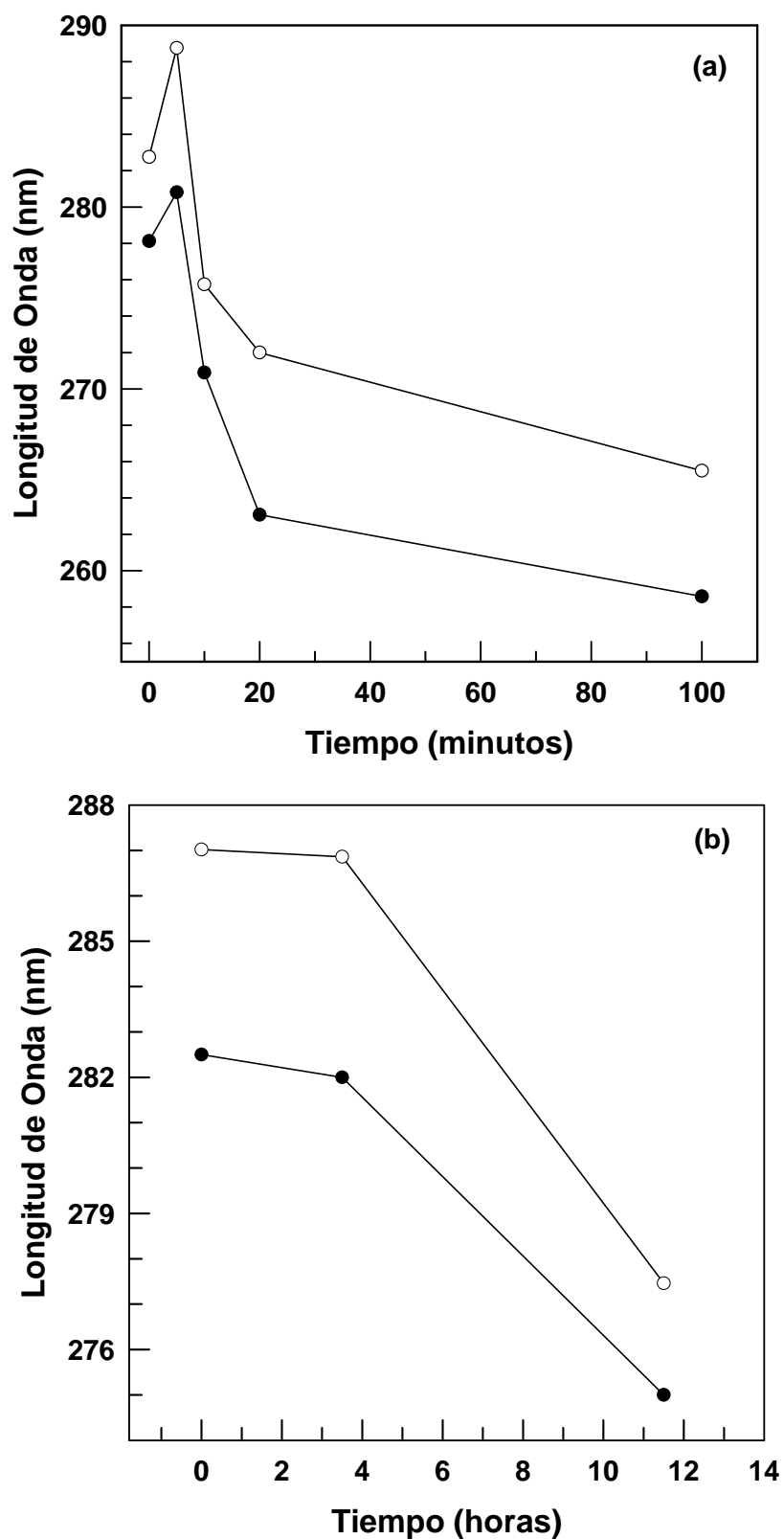
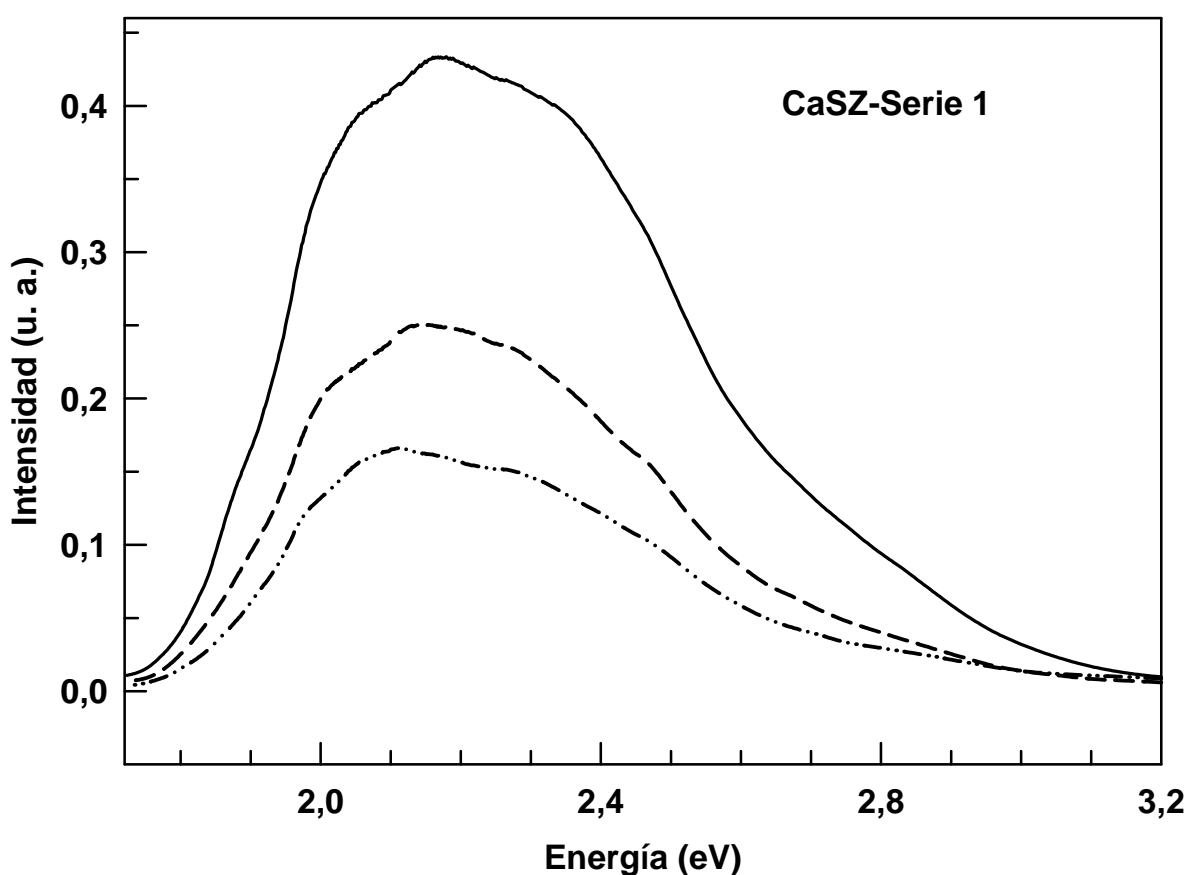


FIG. 5.25 Movimiento del ● borde de absorción y el ○ máximo de excitación con el tratamiento reductor para las muestras (a) C1, y (b) C2. Las líneas negras continuas solo sirven como guías.  $\lambda_{EM}=2,00$  eV (600 nm).



### 5.4.2 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para CaSZ

La serie CaSZ-Serie 1 se compone de una muestra de referencia y cuatro muestras monocristalinas que se sometieron a un solo tratamiento reductor a 1313 K (1040 °C) con distintos tiempos. La cinética de la coloración es similar al de las muestras reducidas con tiempos acumulativos; en el primer período de 5 minutos la muestra se torna amarillenta mientras que en tratamientos reductores con tiempos superiores se vuelve marrón. Además de la coloración y la aparición de la banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm, los espectros de emisión de los cristales termo-reducidos muestran una caída en la intensidad luminiscente, ver Figura 5.26.



**Figura 5.26** Evolución del espectro de emisión de muestras CaSZ con distintos tiempos de tratamientos reductor. — Sin reducir, - - - 5 minutos, — · · — 10 minutos.  $\lambda_{EX}=4,35$  eV (285 nm). CaSZ-Serie 1.

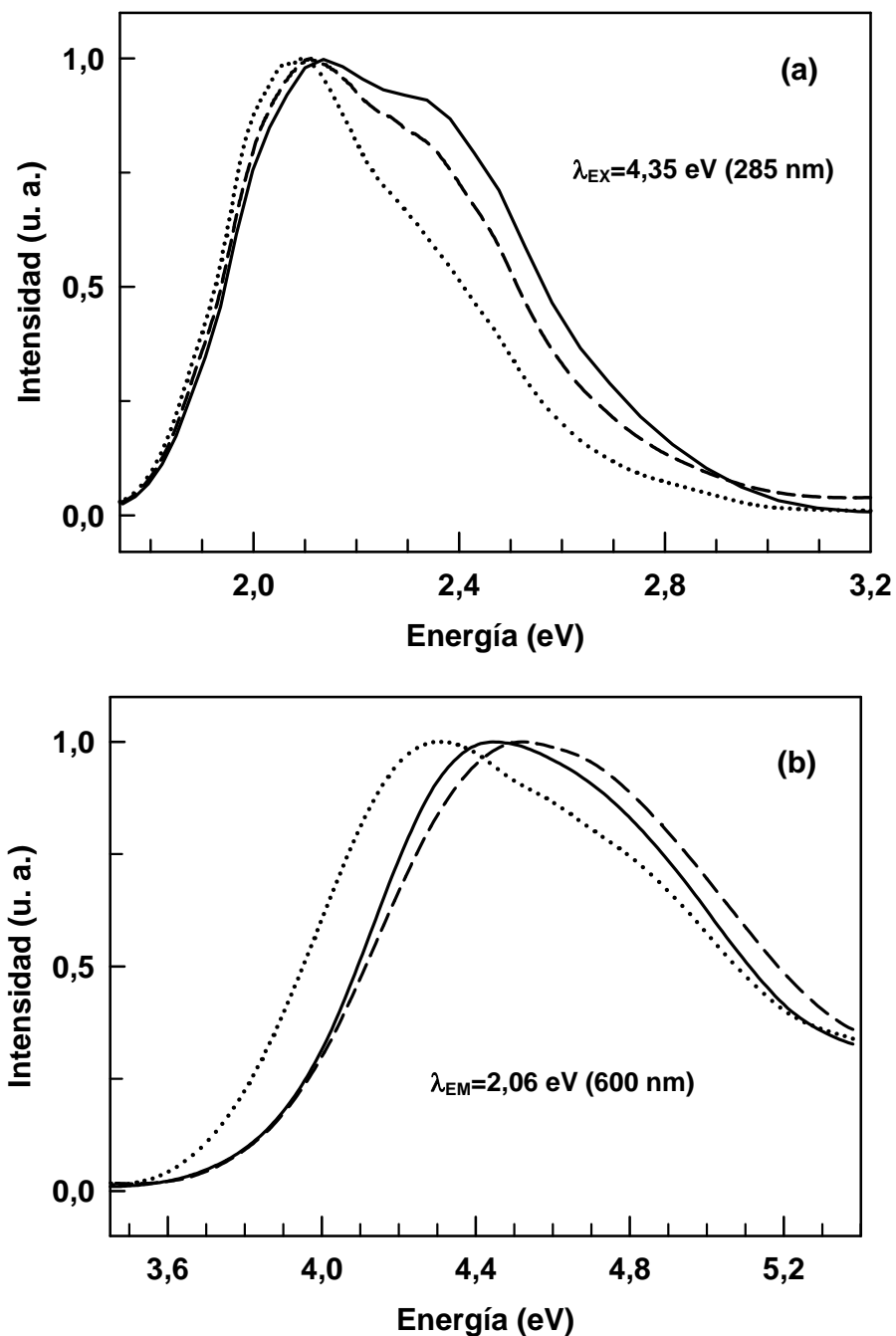


Figura 5.27 Evolución de los espectros normalizados de (a) emisión, y (b) excitación a  $T=113\text{ K}$  ( $-160\text{ °C}$ ) de muestras de CaSZ con distintos tiempos de reducción. — Sin tratar, - - - 10 minutos, ..... 30 minutos. CaSZ-Serie 1.

Observamos en la Figura 5.27 (a) que al normalizar los espectros de emisión de las muestras de la CaSZ-Serie 1, el perfil cambia significativamente, siendo la zona de las bandas amarillo-naranja y azul las más afectadas por el tratamiento reductor.

Como se describe en el capítulo anterior, el borde de absorción no sufre cambios significativos, y no es posible establecer una dirección definitiva de su movimiento. Sin embargo, un análisis más detallado revela que el máximo de la banda de excitación de las muestras a baja temperatura (113 K = -160 °C) se mueve de forma similar al borde de absorción, ver Figura 5.27 (b) y Tabla 5.6, esto es, igual a lo que ocurre en las muestras con tratamientos acumulativos.

**Tabla 5.6 Evolución del borde de absorción y el máximo de excitación en muestras de ZrO<sub>2</sub>-CaO bajo tratamientos reductores isotérmicos no-acumulativos a T=1313 K (1040°C).**

Muestra	Tratamiento Reductor	Borde de Absorción Antes y Después	Máximo de Excitación T <sub>ambiente</sub>	Máximo de Excitación T=113 K
C1-1	0 minutos	-	285,0 nm	279,3 nm
C1-2	5 minutos	278,0 – 281,0 nm	286,0 nm	280,5 nm
C1-3	10 minutos	280,5 – 280,0 nm	290,4 nm	274,3 nm
C1-4	30 minutos	281,0 – 286,0 nm	293,0 nm	287,7 nm
C1-5	100 minutos	280,5 – 281,0 nm	285,0 nm	279,3 nm

**CaSZ-Serie 1**

La Figura 5.28 muestra los espectros de emisión deconvolucionados para las diferentes muestras termo-reducidas a 113 K (-160 °C). Se observa que la caída de la intensidad luminiscente con la coloración es distinta para cada banda que compone el espectro de emisión, siendo la banda azul (Centros-F) la que sufre una mayor disminución. Según los resultados obtenidos, el porcentaje de disminución de la intensidad luminiscente con la termo-reducción es de un 15%, 30% y 55% para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente.

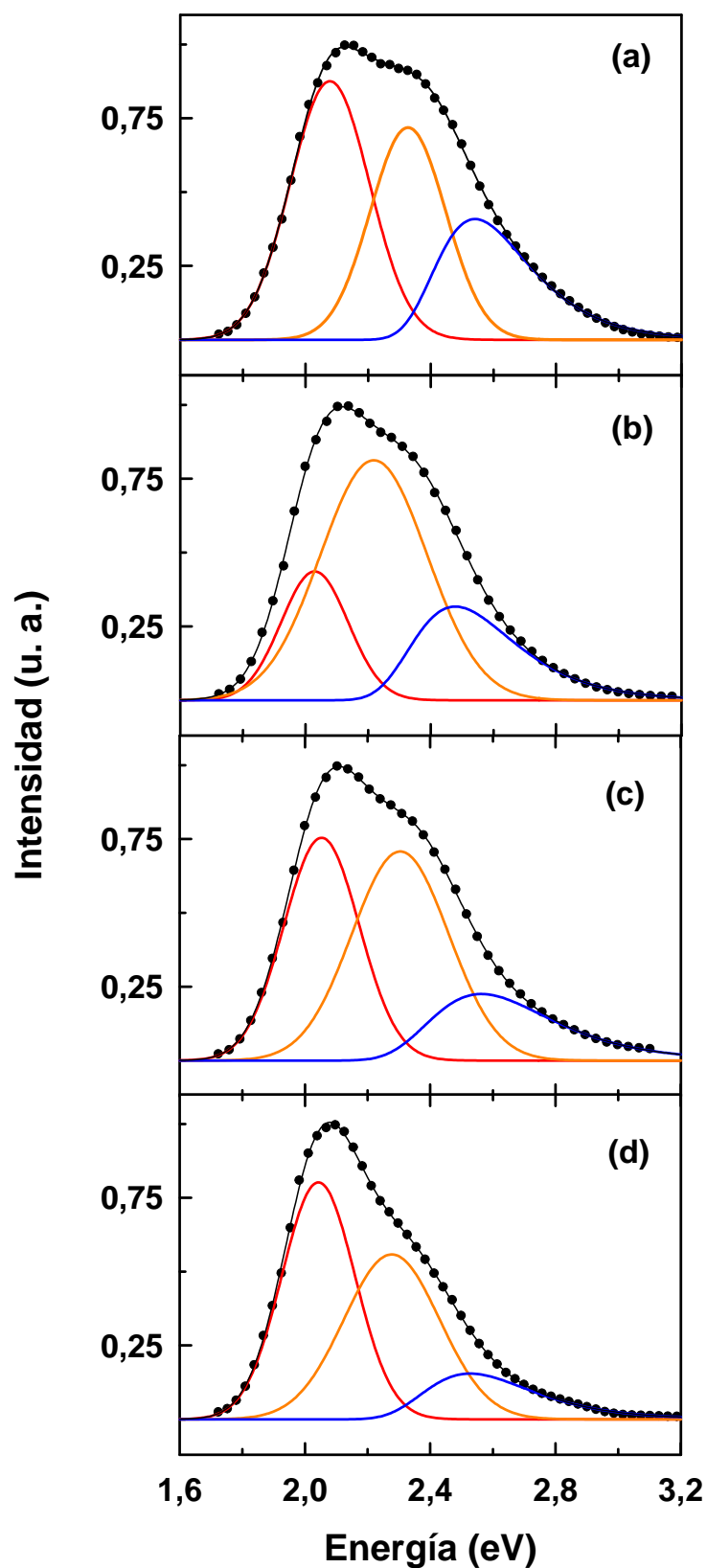


Figura 5.28 Evolución del espectro de emisión a  $T=113\text{ K}$  ( $-160\text{ °C}$ ) con los tratamientos reductores para CaSZ-Serie 1. (a) sin reducir, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 30 minutos. Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999.

Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos de los parámetros de Huang-Rhys,  $S_0$ , para las bandas que componen el espectro de emisión en las muestras de CaSZ sin reducir. Es decir, la banda roja tiene un acoplamiento mayor con la red cristalina ( $S_0=22,6$ ) que la banda amarillo-naranja ( $S_0=14,8$ ) y ésta a su vez un acoplamiento mayor que la banda azul ( $S_0=13,8$ ). Por lo tanto, es de esperarse que el efecto de la termo-reducción sea más significativo en aquéllos centros cuyo parámetro de Huang-Rhys sea más pequeño, como ha ocurrido.

El método de los momentos se ha utilizado para estudiar la evolución de los espectros de emisión con la temperatura para cada muestra termo-reducida de esta serie, CaSZ-Serie 1. Se han utilizado las mismas expresiones para los momentos  $M_1$  y  $m_2$ , (3.18) y (3.24), desarrolladas por Kelly (Kelly, 1979) y Bartram et al. (Bartram & Charpie, 1986) incluyendo la modificación del parámetro  $S$  explicado anteriormente. Los resultados están recopilados en la Tabla 5.7.

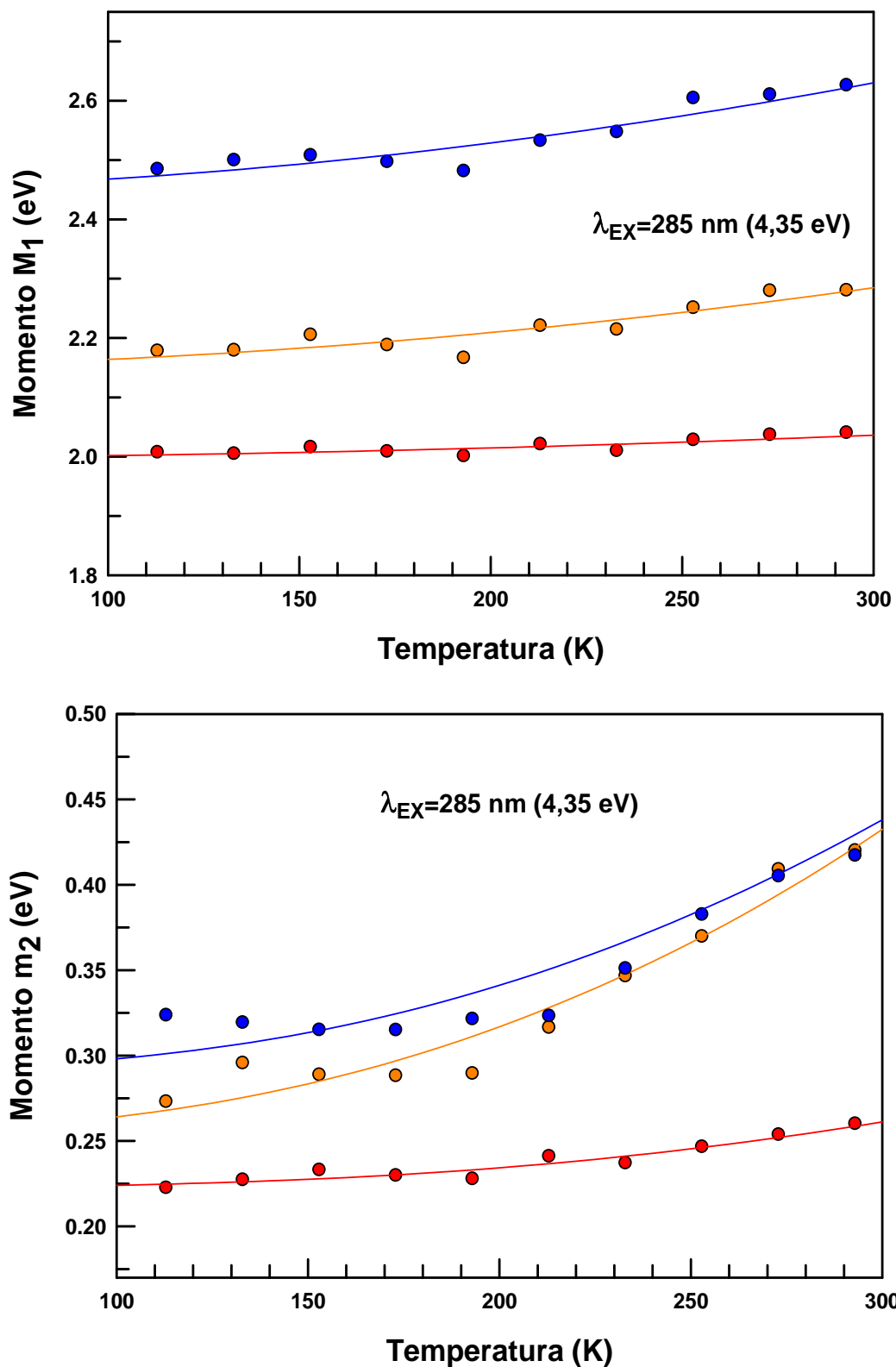
Las Figuras 5.29 – 5.32 muestran la evolución con la temperatura de los momentos de las bandas que componen el espectro de emisión de todas las muestras de CaSZ-Serie 1 y el ajuste obtenido a las ecuaciones de los momentos, (3.18) y (3.24).

Es importante mencionar que el espectro de emisión de la muestra C1-5 (100 minutos de tratamiento reductor a 1313 K) no se ha incluido en la Figura 5.28 debido a su comportamiento anómalo. El espectro de emisión de esta muestra presenta un perfil igual al de la muestra de referencia C1-1 (sin reducir), y una intensidad mayor. Este comportamiento se puede asociar a un cambio significativo en su estructura cristalina, que será presentado y discutido en el capítulo 7 de Raman. Sin embargo, se utilizará el método de momentos para analizar las bandas que componen su espectro de emisión.

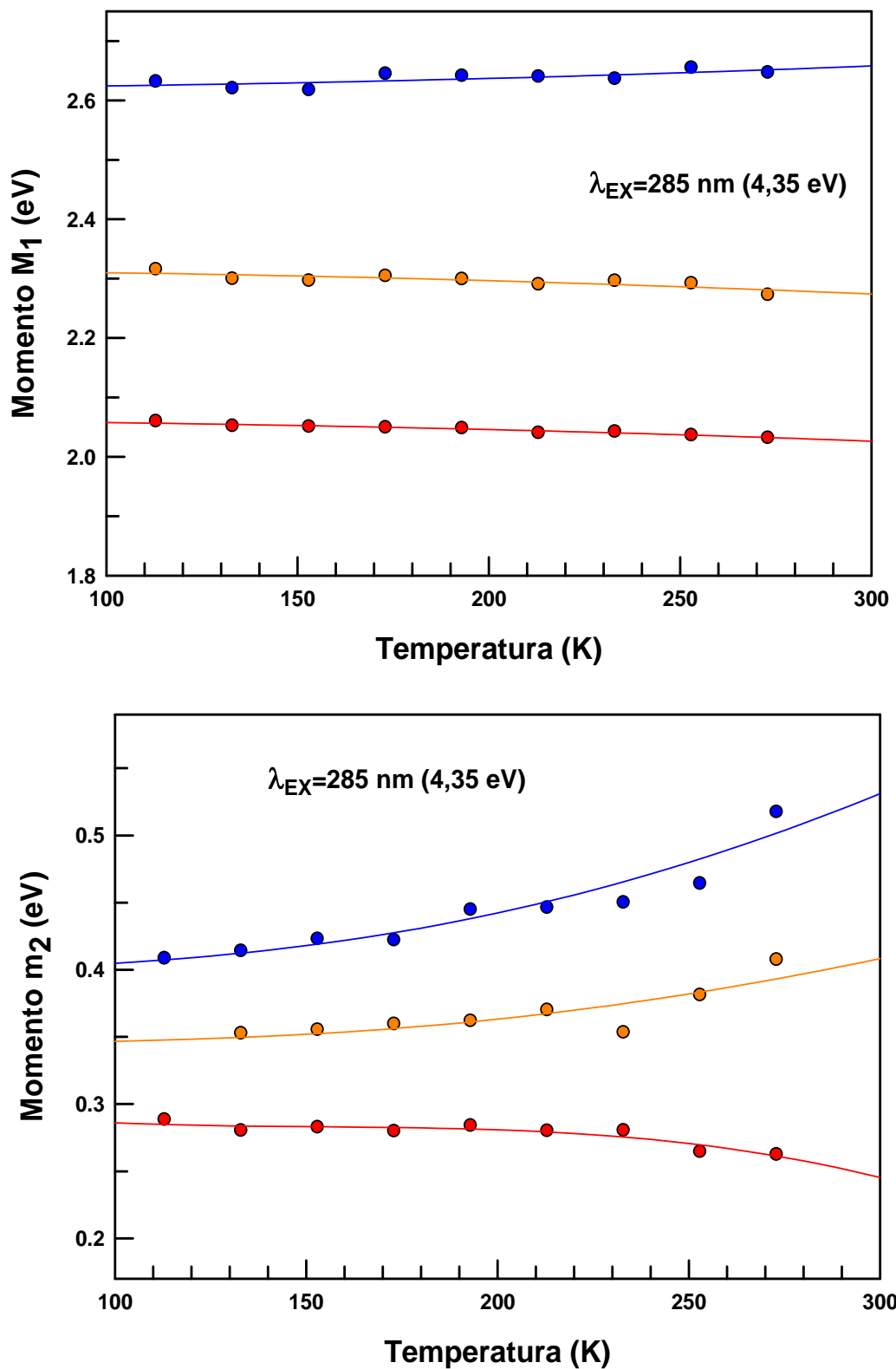
**Tabla 5.7 Parámetros resultantes de los ajustes al primer y segundo momento con (3.18) y (3.24) para las bandas que componen los espectros de emisión de las muestras de CaSZ-Serie 1. Reducción a T=1313 K (1040°C).**

Muestra	Banda	Máximo excitación	Máximo emisión	$\hbar\omega_0$	$\Delta E$	$S_0$	$E_0$
<b>C1-1</b> (Referencia)	Roja	4,35 eV	2,05 eV	0,052 eV (419 cm <sup>-1</sup> )	2,30 eV	22,6	4,43 eV
	Amarillo-Naranja	4,35 eV	2,29 eV	0,072 eV (581 cm <sup>-1</sup> )	2,06 eV	14,8	4,43 eV
	Azul	4,35 eV	2,64 eV	0,068 eV (548 cm <sup>-1</sup> )	1,71 eV	13,0	4,38 eV
<b>C1-2</b> (5 minutos)	Roja	4,34 eV	2,02 eV	0,086 eV (694 cm <sup>-1</sup> )	2,30 eV	13,9	4,39 eV
	Amarillo-Naranja	4,34 eV	2,24 eV	0,062 eV (500 cm <sup>-1</sup> )	2,10 eV	17,0	4,26 eV
	Azul	4,34 eV	2,56 eV	0,066 eV (532 cm <sup>-1</sup> )	1,80 eV	14,0	4,29 eV
<b>C1-3</b> (10 minutos)	Roja	4,27 eV	2,06 eV	0,044 eV (355 cm <sup>-1</sup> )	2,21 eV	25,6	4,31 eV
	Amarillo-Naranja	4,27 eV	2,33 eV	0,077 eV (621 cm <sup>-1</sup> )	1,94 eV	13,1	4,33 eV
	Azul	4,27 eV	2,59 eV	0,072 eV (581 cm <sup>-1</sup> )	1,68 eV	12,2	4,38 eV
<b>C1-4</b> (30 minutos)	Roja	4,23 eV	2,06 eV	0,056 eV (452 cm <sup>-1</sup> )	2,17 eV	19,9	4,29 eV
	Amarillo-Naranja	4,23 eV	2,32 eV	0,044 eV (355 cm <sup>-1</sup> )	1,91 eV	22,2	4,25 eV
	Azul	4,23 eV	2,59 eV	0,039 eV (315 cm <sup>-1</sup> )	1,64 eV	21,5	4,25 eV
<b>C1-5</b> (100 minutos)	Roja	4,35 eV	2,03 eV	0,055 eV (444 cm <sup>-1</sup> )	2,32 eV	21,6	4,46 eV
	Amarillo-Naranja	4,35 eV	2,29 eV	0,069 eV (557 cm <sup>-1</sup> )	2,06 eV	15,4	4,42 eV
	Azul	4,35 eV	2,61 eV	0,069 eV (557 cm <sup>-1</sup> )	1,74 eV	13,0	4,44 eV

**CaSZ-Serie 1**

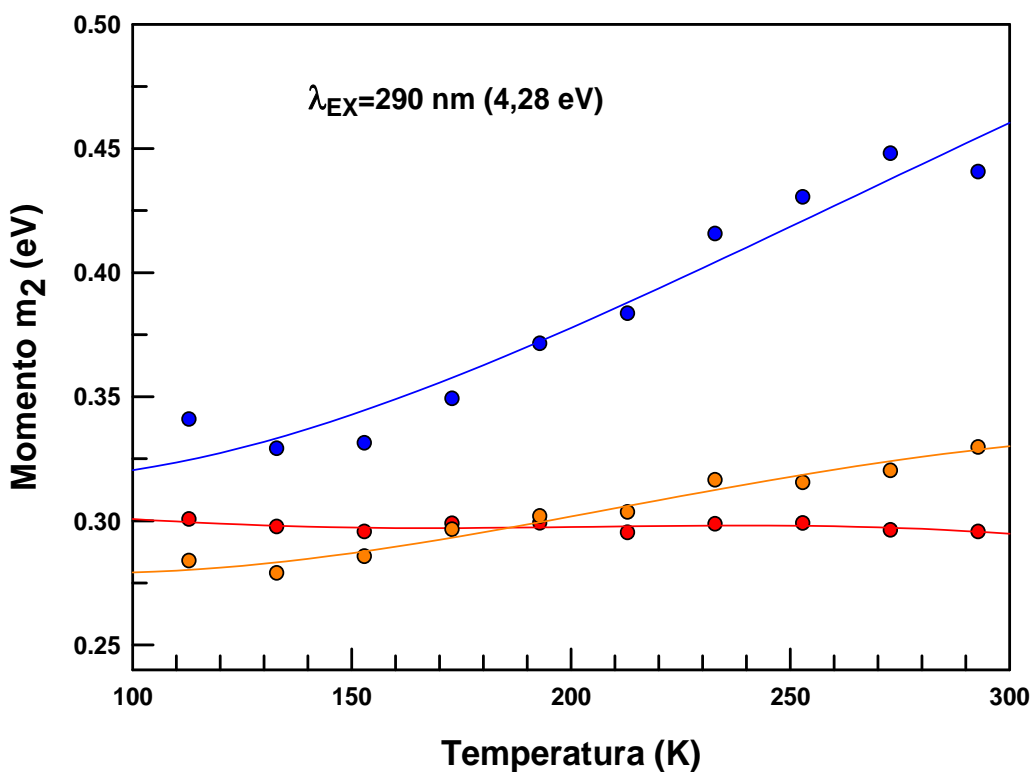
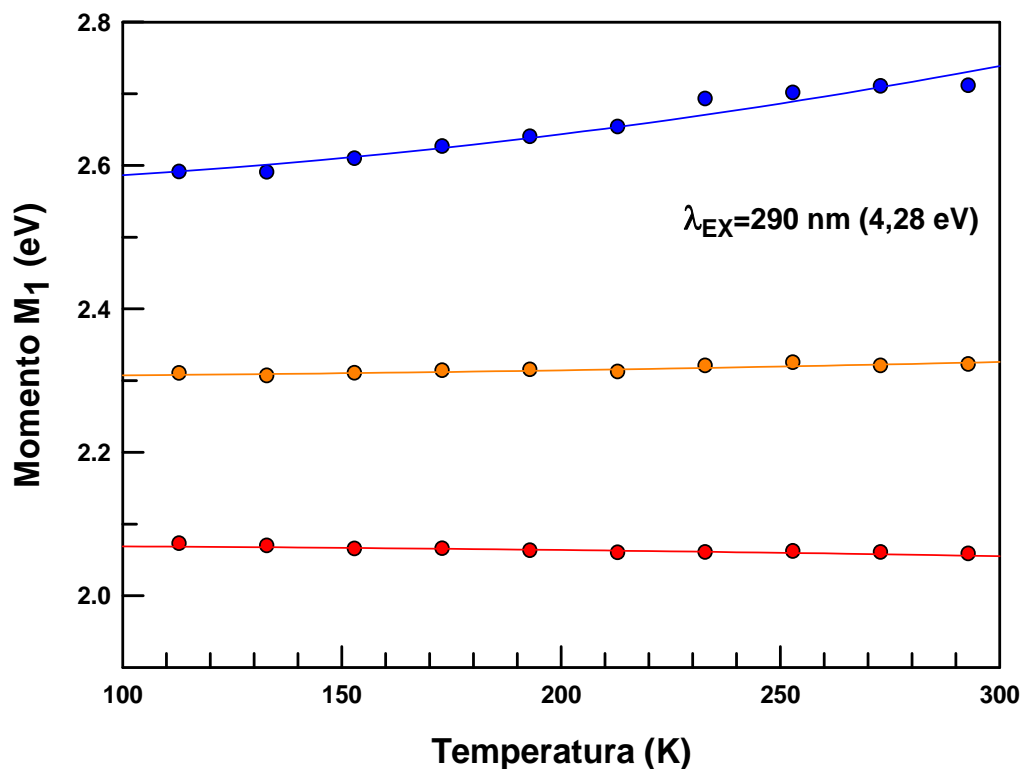


**Figura 5.29** Evolución en función de la temperatura del momento  $M_1$ , y momento  $m_2$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra C1-2 (5 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).



**Figura 5.30** Evolución en función de la temperatura del momento  $M_1$ , y momento  $m_2$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra C1-3 (10 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).





**Figura 5.31** Evolución en función de la temperatura del momento  $M_1$ , y momento  $m_2$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra C1-4 (30 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

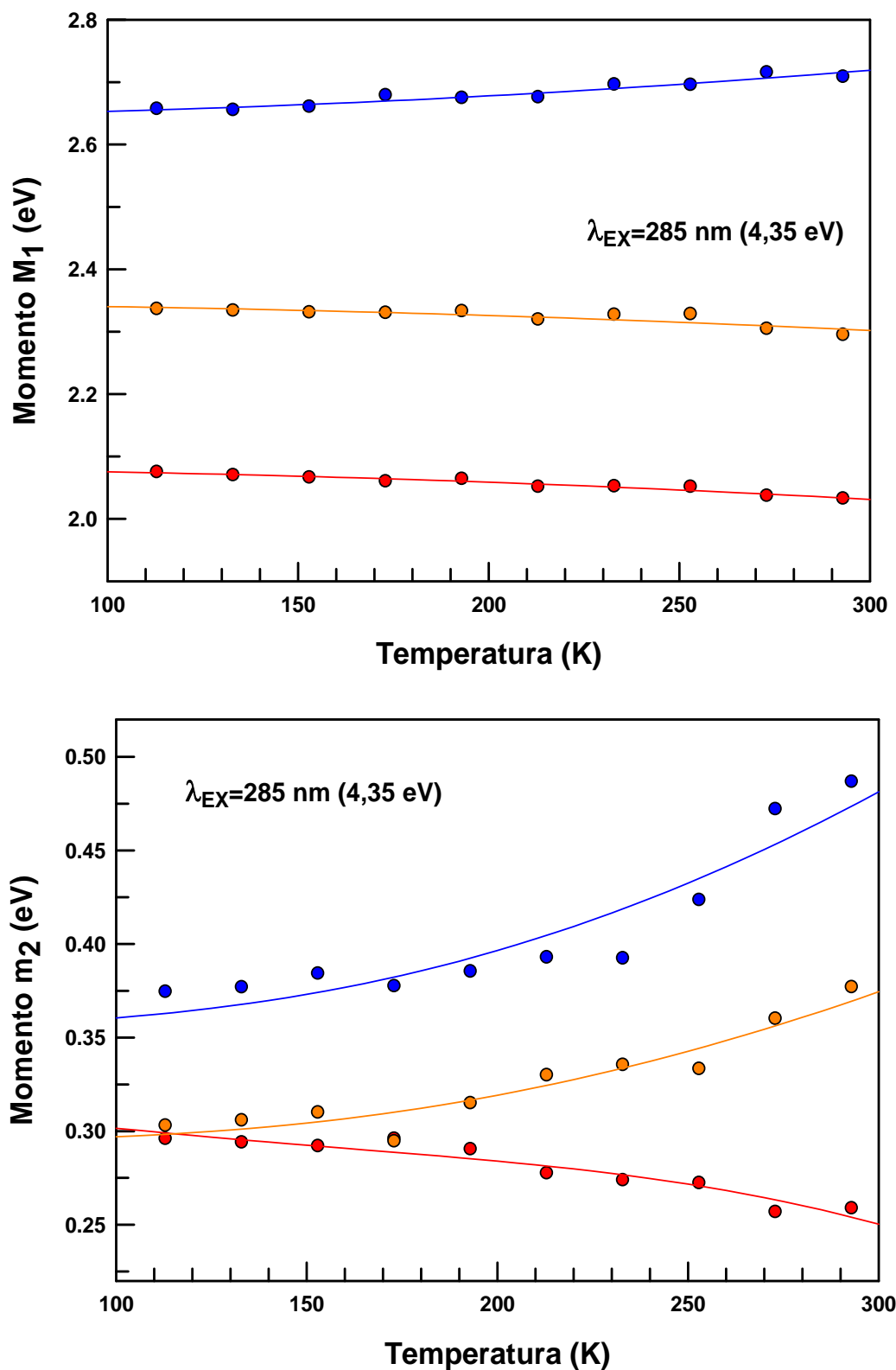


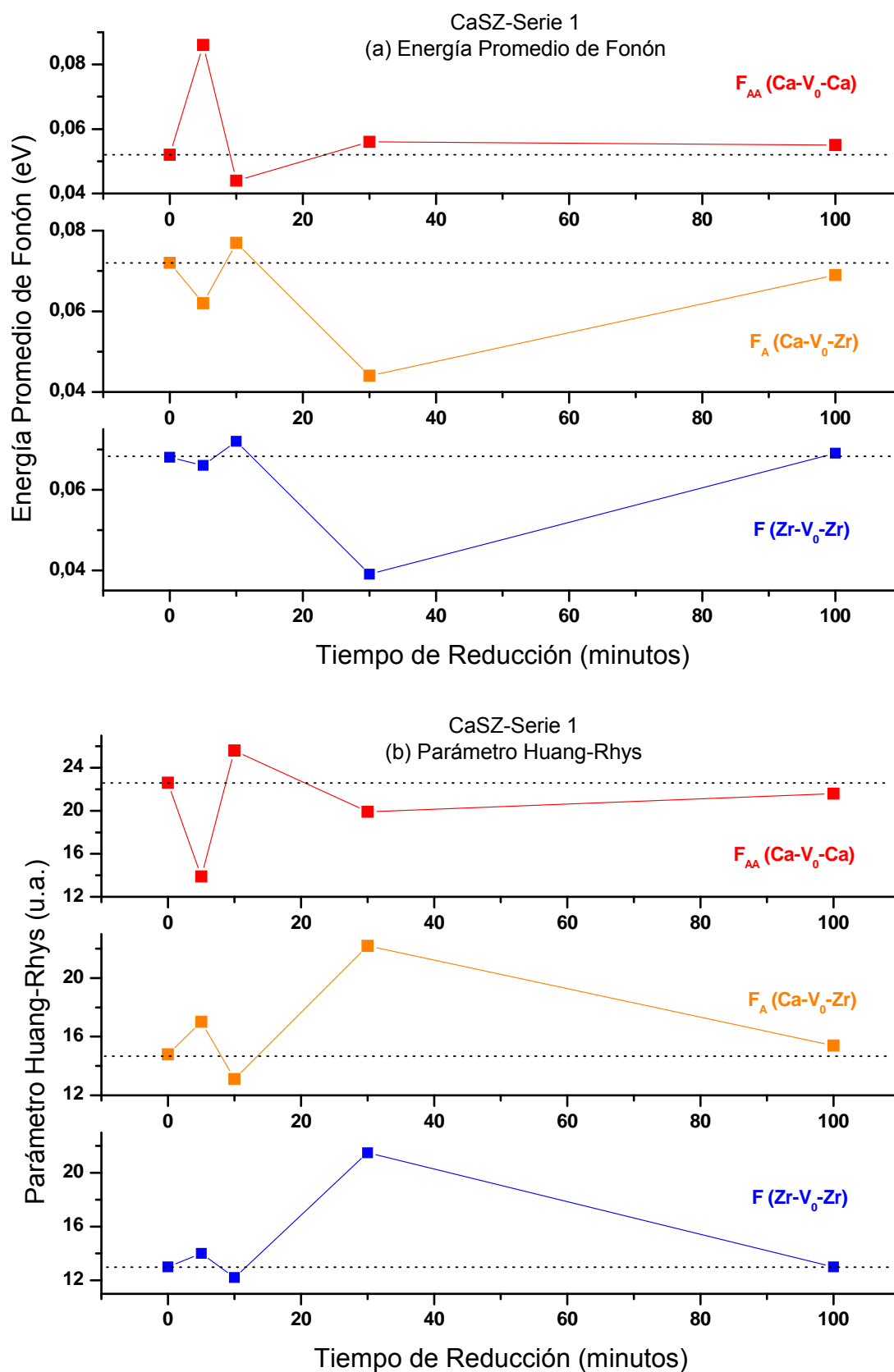
Figura 5.32 Evolución en función de la temperatura del momento  $M_1$ , y momento  $m_2$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra C1-5 (100 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

Como podemos observar en la Tabla 5.7, el máximo de emisión y la energía de fonón cero,  $E_0$ , de cada banda prácticamente se mantienen invariables con la termo-reducción. Por otro lado, el desplazamiento de Stokes,  $\Delta E$ , sufre una leve oscilación debido al movimiento del máximo de la banda de excitación, ver Tabla 5.6.

Según se muestra en las Figuras 5.29-5.32, el centroide  $M_1$  de cada banda en todas las muestras coloreadas prácticamente no varía, confirmando que existe una interacción lineal entre el centro luminiscente y la red cristalina ( $R=1$ ), similar a las muestras sin reducir. Los parámetros que sufren cambios significativos durante la reducción son la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro de Huang-Rhys,  $S_0$ .

En la Figura 5.33 se muestran los valores de la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de cada banda obtenidos por el método de momentos. Para tratamientos reductores débiles (tiempos menores de 100 minutos) se observa una oscilación en los valores de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  alrededor de sus equivalentes en el cristal de referencia C1-1 (línea punteada). A medida que aumenta la coloración  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$ , adquieren los valores de la muestra sin reducir, ver Figura 5.33. Inclusive, si comparamos la evolución del momento  $m_2$  con la temperatura para la muestra C1-1 (sin reducir) y C1-5 (100 minutos de tratamiento reductor) observamos una gran similitud entre ellas (ver Figuras 5.15 y 5.32). Estos cambios, o desplazamientos, de la energía promedio de fonón, se pueden relacionar con ciertos cambios estructurales en la red cristalina, según se expondrá en el capítulo 7 de Raman.

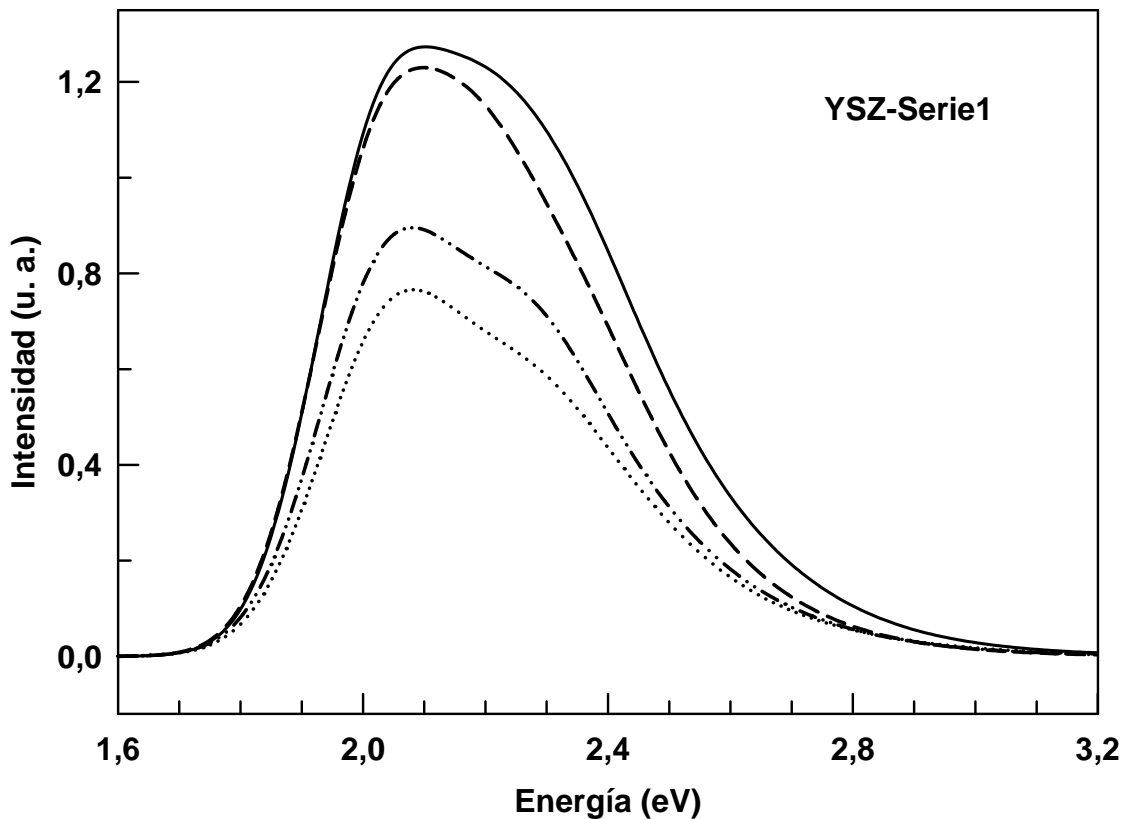
Es interesante notar que el comportamiento de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  de la banda roja y la banda amarillo-naranja son opuestos, mientras que la banda azul se comporta de forma similar a la banda amarillo-naranja (ver Figura 5.33).



**Figura 5.33** Evolución con el tratamientos reductor de (a) la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y (b) el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de muestras de CaSZ. (CaSZ-Serie 1).

### 5.4.3 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para YSZ

La serie YSZ-Serie 1 se compone de una muestra de referencia y tres muestras monocristalinas que se sometieron a un solo tratamiento reductor a 1313 K (1040 °C) con distintos tiempos. La cinética de la coloración es similar al de las muestras de CaSZ reducidas; en el primer período de 5 minutos la muestra se torna amarillenta mientras que en tratamientos reductores con tiempos superiores se vuelve marrón. Además de la coloración y la aparición de la banda de absorción centrada en ~365 nm, los espectros de emisión de los cristales termo-reducidos muestran una caída en la intensidad luminiscente, ver Figura 5.34.



**Figura 5.34** Evolución del espectro de emisión de muestras YSZ con distintos tiempos de tratamientos reductor. — Sin reducir, - - - 5 minutos, — · — 10 minutos, ..... 100 minutos. (YSZ-Serie 1).

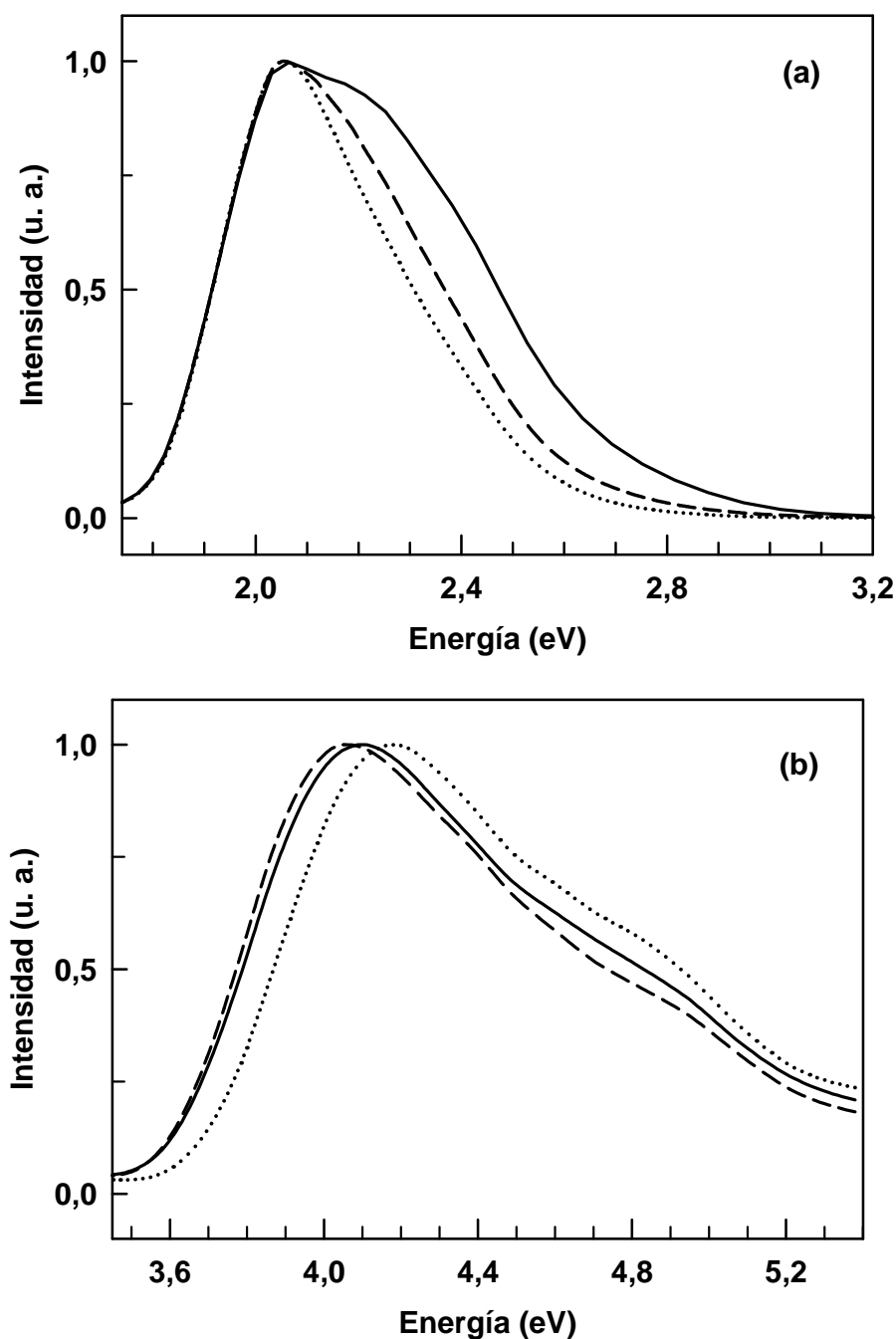


Figura 5.35 Evolución de los espectros normalizados de (a) emisión a temperatura ambiente y (b) excitación a 113 K, de muestras YSZ con distintos tiempos de tratamientos reductor. — Sin tratar, - - - 10 minutos, ..... 100 minutos. (YSZ-Serie 1).

Observamos en la Figura 5.35 (a) que al normalizar los espectros de emisión de las muestras de YSZ-Serie 1 su perfil cambia, siendo la zona de las bandas amarillo-naranja y azul las más afectadas por el tratamiento reductor.

Por otro lado, el máximo de la banda de excitación, Figura 5.35 (b), se mueve de forma similar al borde de absorción de las muestras de CaSZ, esto es, hacia menores energías en la primera etapa del tratamiento reductor para luego moverse hacia mayores energías en los tratamientos subsiguientes. Este fenómeno se hace más evidente en los espectros de excitación a baja temperatura, ver Tabla 5.8.

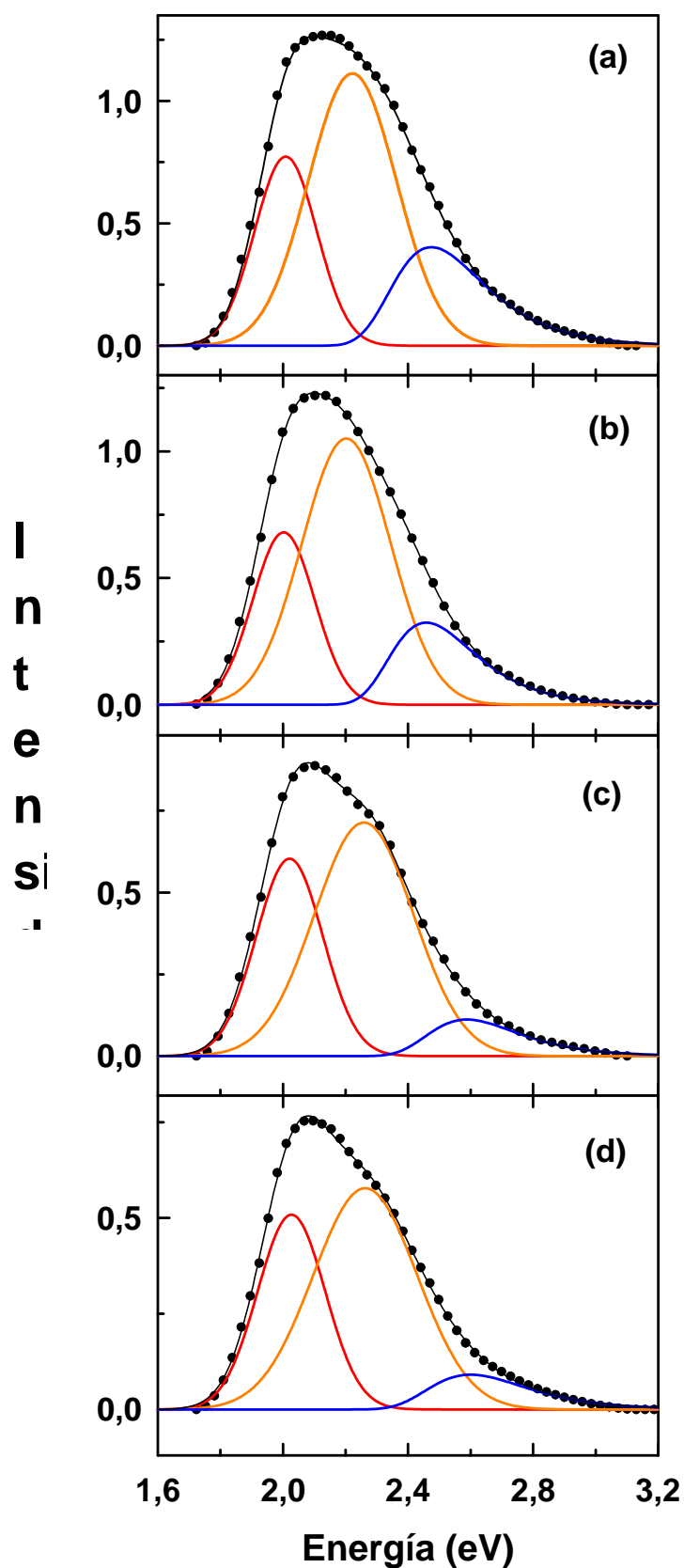
**Tabla 5.8 Evolución del borde de absorción y el máximo de excitación para muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  bajo tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1313\text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ).**

Muestra	Tratamiento Reductor	Borde de Absorción	Máximo de Excitación $T_{\text{ambiente}}$	Máximo de Excitación $T=113\text{ K}$
Y1-1	0 minutos	299,5 nm	311,0 nm	303,2 nm
Y1-2	5 minutos	299,5 nm	311,0 nm	305,4 nm
Y1-3	10 minutos	300,5 nm	307,0 nm	303,9 nm
Y1-4	100 minutos	298,5 nm	303,9 nm	296,7 nm

YSZ-Serie 1

La Figura 5.36 muestra los espectros de emisión deconvolucionados para las diferentes muestras termo-reducidas a temperatura ambiente. Se observa que la caída de la intensidad luminiscente con la coloración es distinta para cada banda que compone el espectro de emisión, siendo la banda azul (Centros-F) la que sufre una mayor disminución. Según los resultados obtenidos, el porcentaje de disminución de la intensidad luminiscente con la termo-reducción es de un 36%, 48% y 78% para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente.

Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos de los parámetros de Huang-Rhys,  $S_0$ , para las bandas en las muestras de YSZ sin reducir. Es decir, la banda roja tiene un acoplamiento mayor con la red cristalina ( $S_0=18,6$ ) que la banda amarillo-naranja ( $S_0=11,7$ ) y ésta a su vez un acoplamiento mayor que la banda azul ( $S_0=10,8$ ). Por lo tanto, es de esperarse que el efecto de la termo-reducción sea más significativo en aquéllos centros cuyo parámetro de Huang-Rhys sea más pequeño, como ha ocurrido.



**Figura 5.36** Evolución del espectros de emisión con los tratamientos termo-reductores para YSZ-Serie 1 a  $T_{amb}$ . (a) sin reducir, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 100 minutos. Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999.

Estudios Mediante Espectroscopias Ópticas de Defectos Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $Y_2O_3$  y CaO



El método de momentos se ha utilizado para estudiar la evolución de las bandas en las que se ha descompuesto el espectro de emisión con la temperatura para cada muestra termo-reducida de esta primera serie utilizando las mismas ecuaciones, (3.18) y (3.24), que se usaron para la muestra sin colorear. Los resultados están recopilados en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9 Parámetros resultantes de los ajustes al primer y segundo momento con las ecuaciones (5.3) y (5.5) para las bandas que componen los espectros de emisión de las muestras de YSZ-Serie 1. Reducción a T=1313 K (1040°C).**

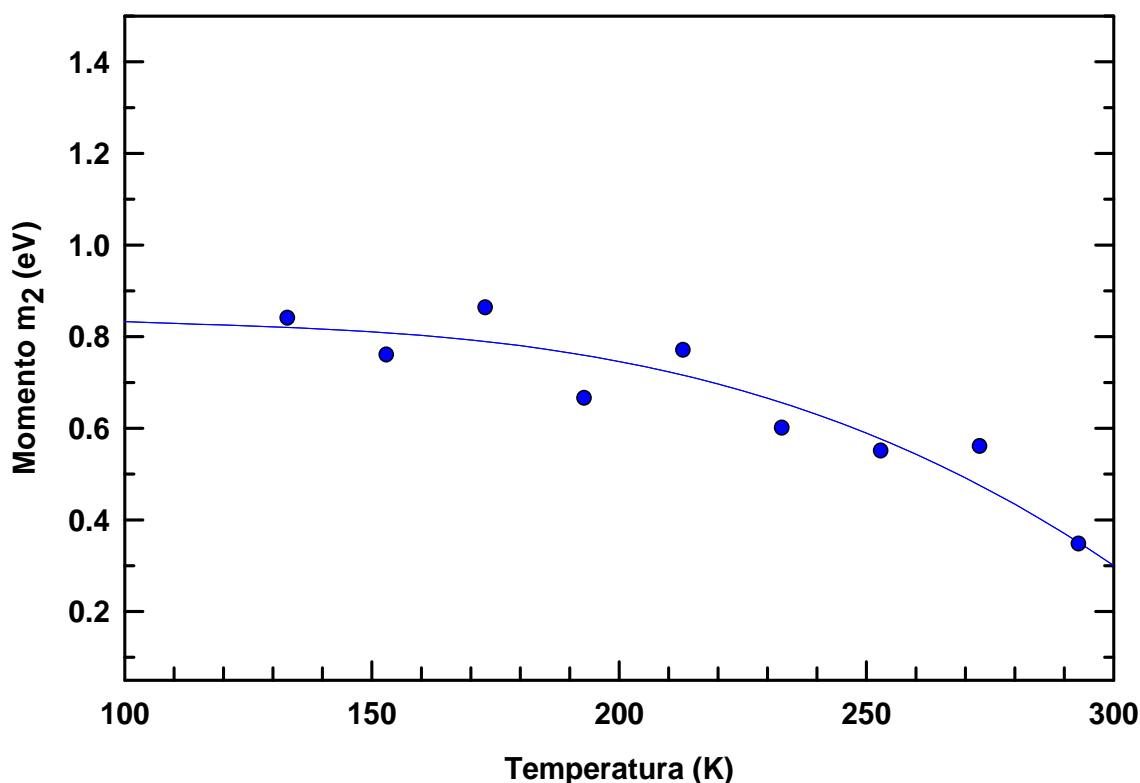
Muestra	Banda	Máximo excitación	Máximo Emisión	$\hbar\omega_0$	$\Delta E$	$S_0$	$E_0$
<b>Y1-1</b> (Referencia)	Roja	3,99 eV	2,00 eV	0,055 eV (444 cm <sup>-1</sup> )	1,99 eV	18,6	4,09 eV
	Amarillo-Naranja	3,99 eV	2,20 eV	0,081 eV (653 cm <sup>-1</sup> )	1,79 eV	11,7	4,13 eV
	Azul	3,99 eV	2,59 eV	0,068 eV (548 cm <sup>-1</sup> )	1,40 eV	10,8	4,03 eV
<b>Y1-2</b> (5 minutos)	Roja	3,99 eV	2,00 eV	0,039 eV (315 cm <sup>-1</sup> )	1,99 eV	26,0	4,06 eV
	Amarillo-Naranja	3,99 eV	2,20 eV	0,091 eV (734 cm <sup>-1</sup> )	1,79 eV	10,4	4,10 eV
	Azul	3,99 eV	2,57 eV	0,034 eV (274 cm <sup>-1</sup> )	1,42 eV	21,4	4,06 eV
<b>Y1-3</b> (10 minutos)	Roja	4,03 eV	2,02 eV	0,082 eV (661 cm <sup>-1</sup> )	2,01 eV	12,8	4,12 eV
	Amarillo-Naranja	4,03 eV	2,26 eV	0,079 eV (637 cm <sup>-1</sup> )	1,77 eV	11,7	4,07 eV
	Azul	4,03 eV	2,66 eV	0,073 eV (589 cm <sup>-1</sup> )	1,37 eV	9,9	3,96 eV
<b>Y1-4</b> (100 minutos)	Roja	4,08 eV	2,02 eV	0,053 eV (427 cm <sup>-1</sup> )	2,06 eV	19,9	4,15 eV
	Amarillo-Naranja	4,08 eV	2,19 eV	0,098 eV (790 cm <sup>-1</sup> )	1,89 eV	10,1	4,22 eV
	Azul	4,08 eV	2,55 eV	0,032 eV (258 cm <sup>-1</sup> )	1,53 eV	24,4	4,33 eV

**YSZ-Serie 1**

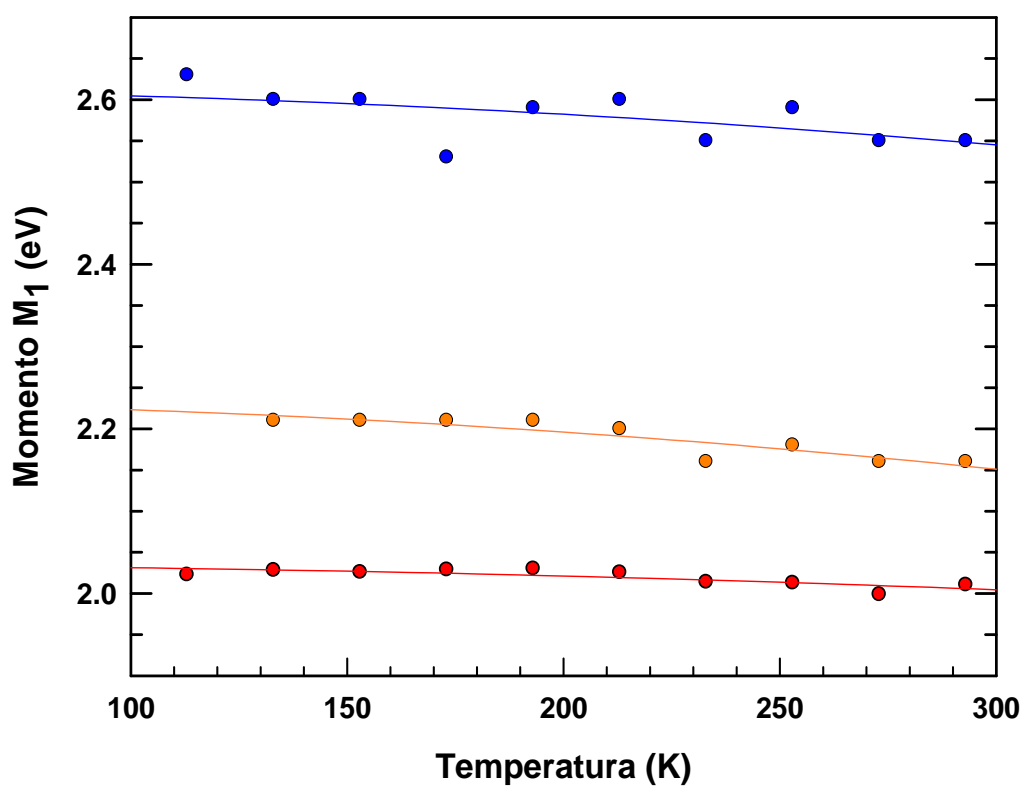
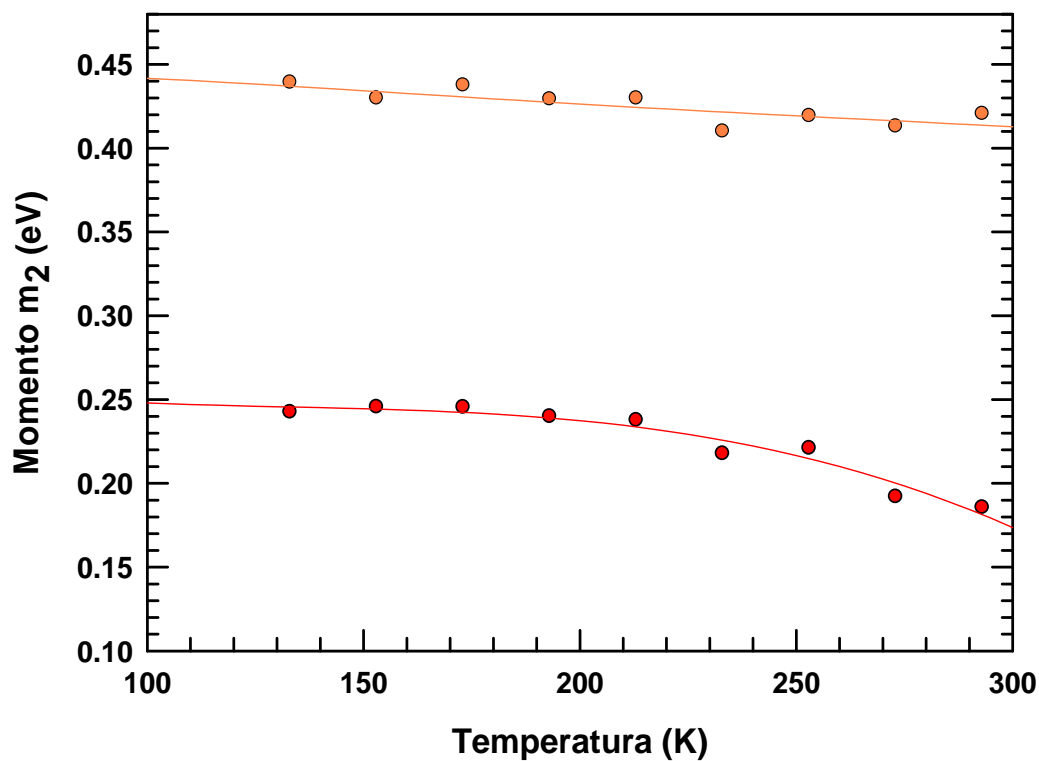
Como podemos observar en la Tabla 5.9, el máximo de emisión y la energía de fonón cero,  $E_0$ , de cada banda prácticamente se mantienen invariables con la termo-reducción. Por otro lado, el desplazamiento de Stokes,  $\Delta E$ , sufre un leve aumento debido al movimiento del máximo de la banda de excitación hacia mayores energías con el tratamiento reductor.

Según se muestra en las próximas graficas (Figura 5.37-Figura 5.40), el centroide  $M_1$  de cada banda en todas las muestras coloreadas prácticamente no varía, confirmando que existe una interacción lineal entre el centro luminiscente y la red cristalina ( $R=1$ ). Los parámetros que sufren cambios significativos durante la reducción son la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro de Huang-Rhys,  $S_0$ .

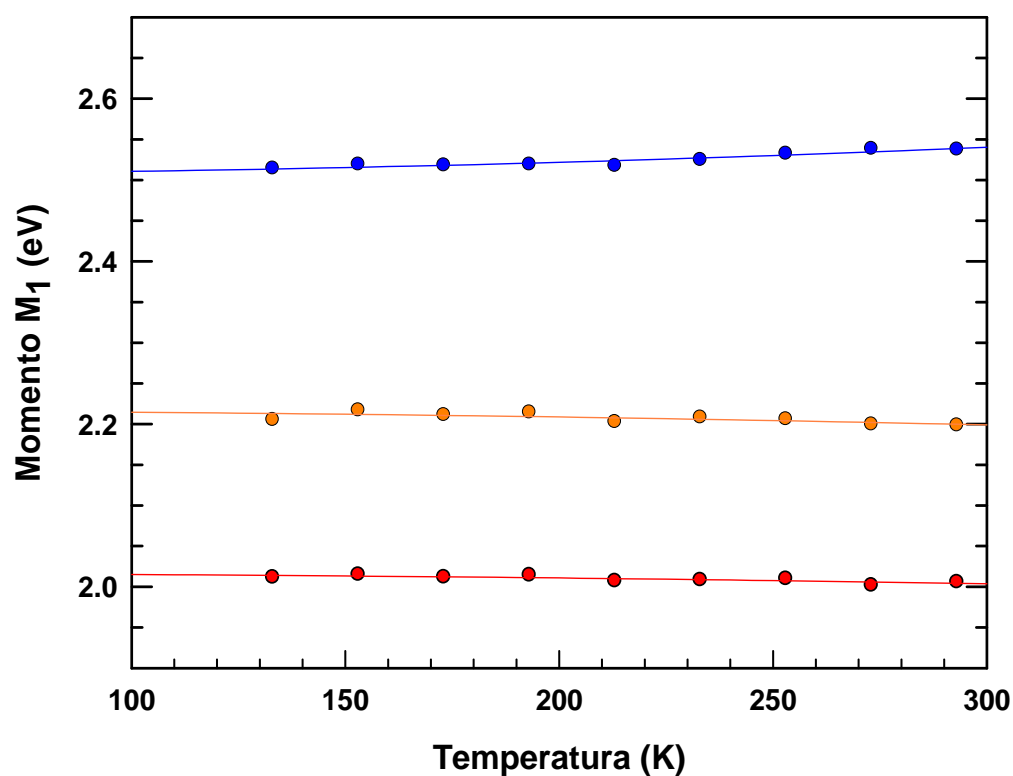
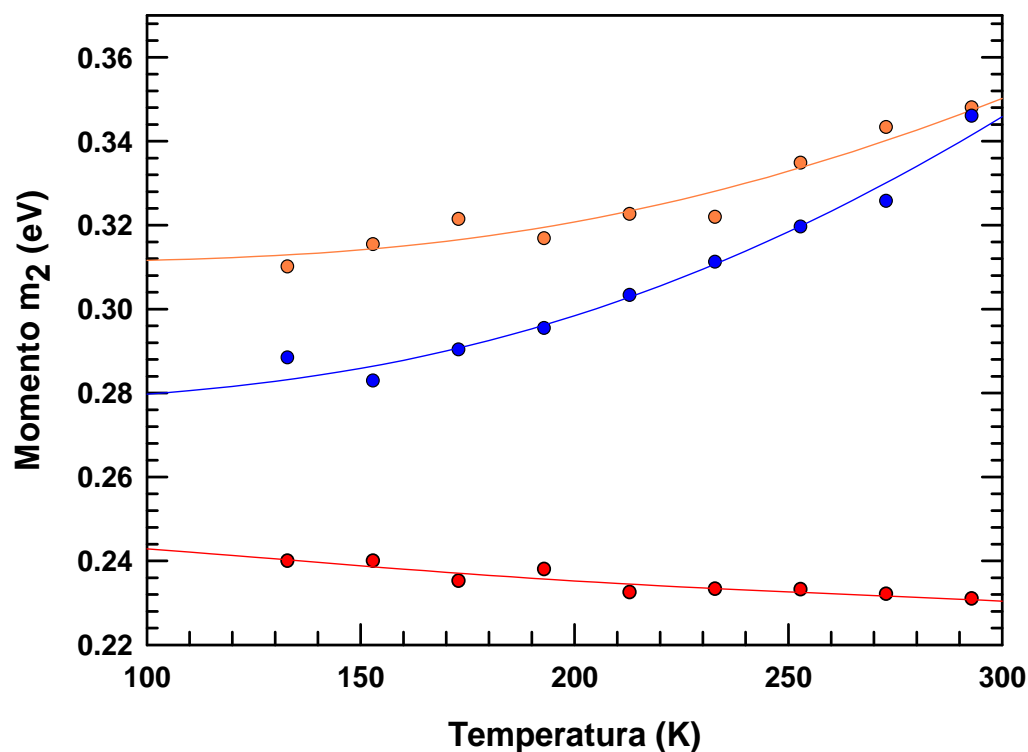
La evolución de la semianchura,  $m_2$ , con la temperatura para la banda azul de la muestra Y1-2 (5 minutos de reducción a 1313 K) se ha dibujado en la Figura 5.37 por razones de escala.



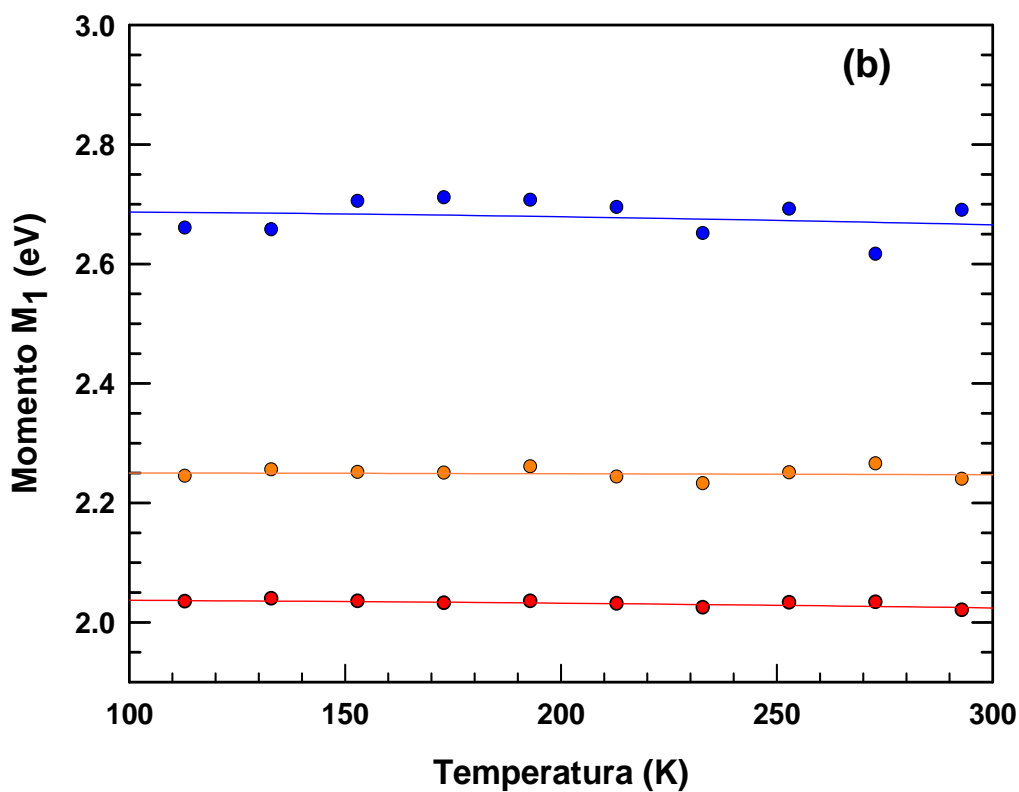
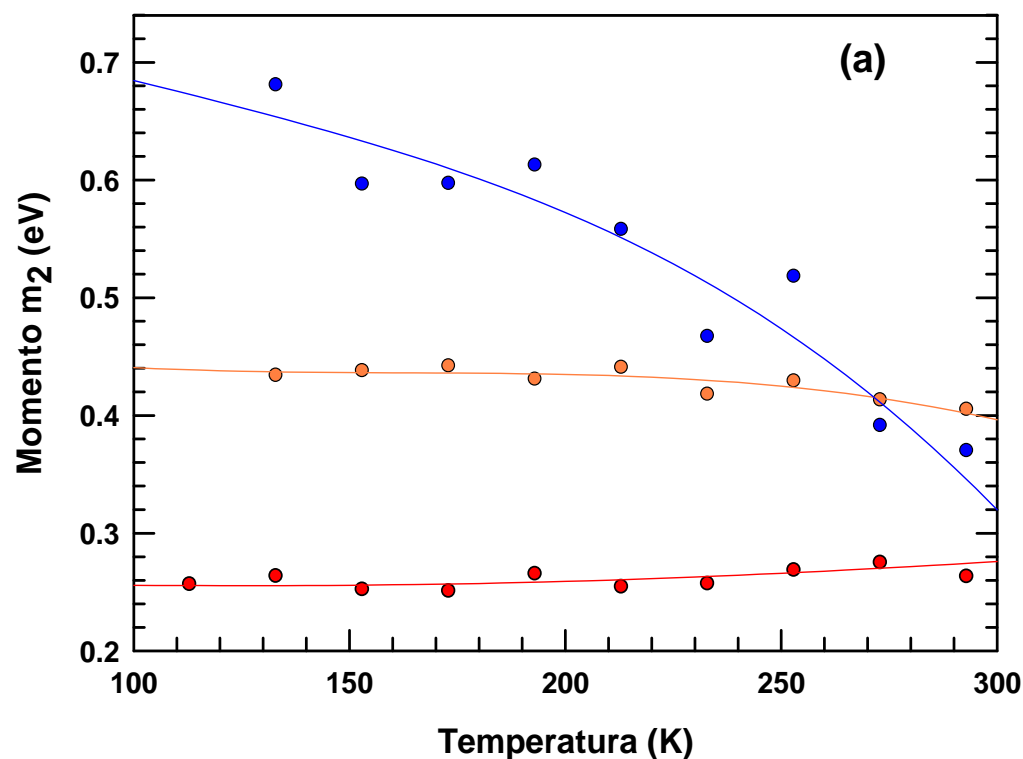
**Figura 5.37** Evolución en función de la temperatura del momento  $m_2$  para la banda azul de la muestra Y1-2 (5 minutos de reducción a 1313 K). La línea continua representa el ajuste a la ecuación (3.18).



**Figura 5.38** Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y1-2 (5 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).



**Figura 5.39** Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y1-3 (10 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

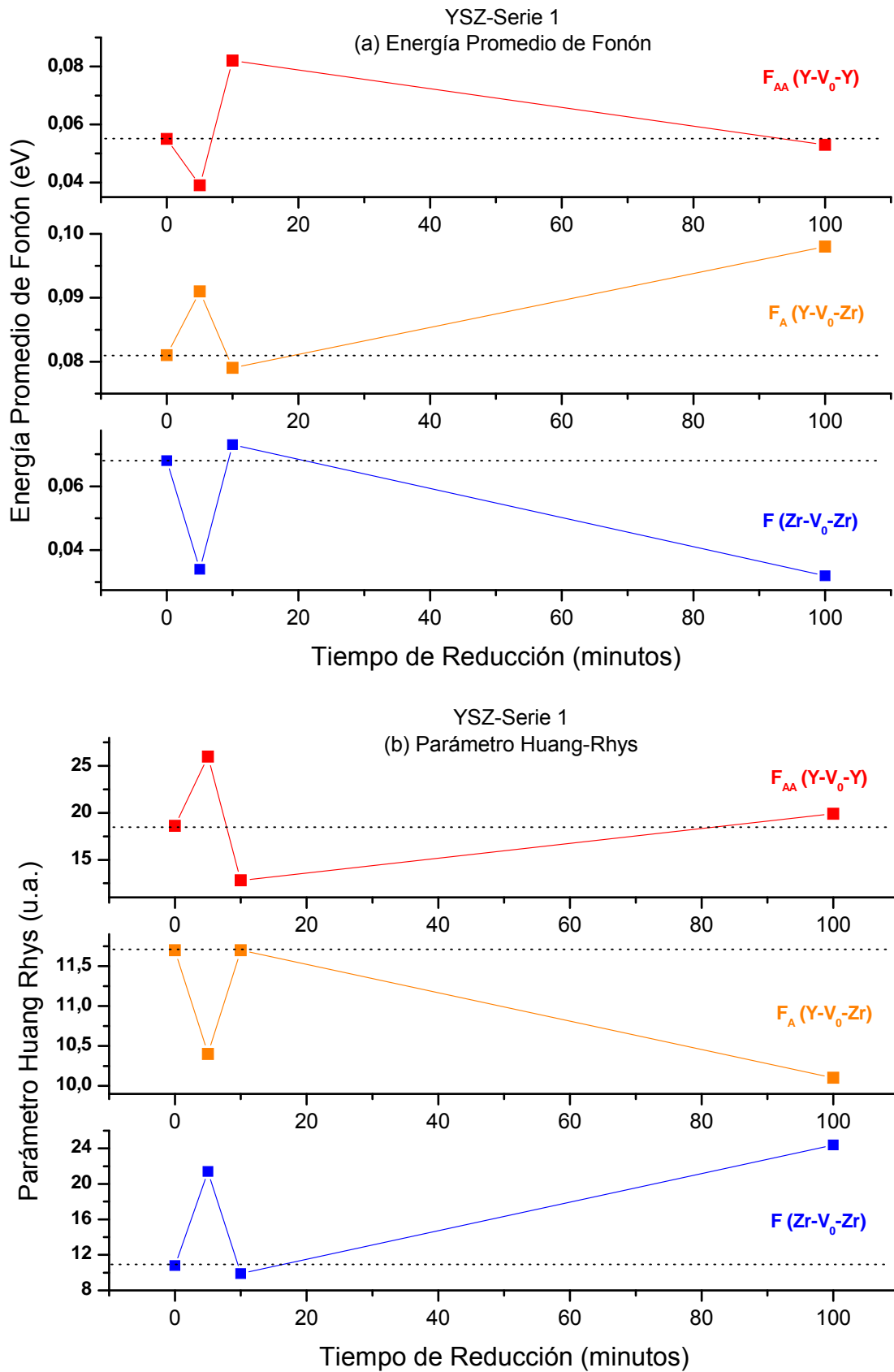


**Figura 5.40** Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y1-4 (100 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

En la Figura 5.41 se presentan los valores de la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro Hung-Rhys,  $S_0$ , de cada banda obtenidos por el método de momentos para YSZ-Serie 1. Para tratamientos reductores débiles (tiempos menores de 100 minutos) se observa una oscilación en los valores de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  alrededor de sus equivalentes en el cristal de referencia Y1-1 (línea punteada), similar a las muestras de CaSZ-Serie 1. Sin embargo, a medida que aumenta la coloración solo los valores de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  de la banda roja adquieren los valores de la muestra sin reducir, ver Figura 5.41.

Estos cambios, o desplazamientos, de la energía promedio de fonón, se pueden relacionar con ciertos cambios estructurales en la red cristalina, según se expondrá en el capítulo 7 de Raman.

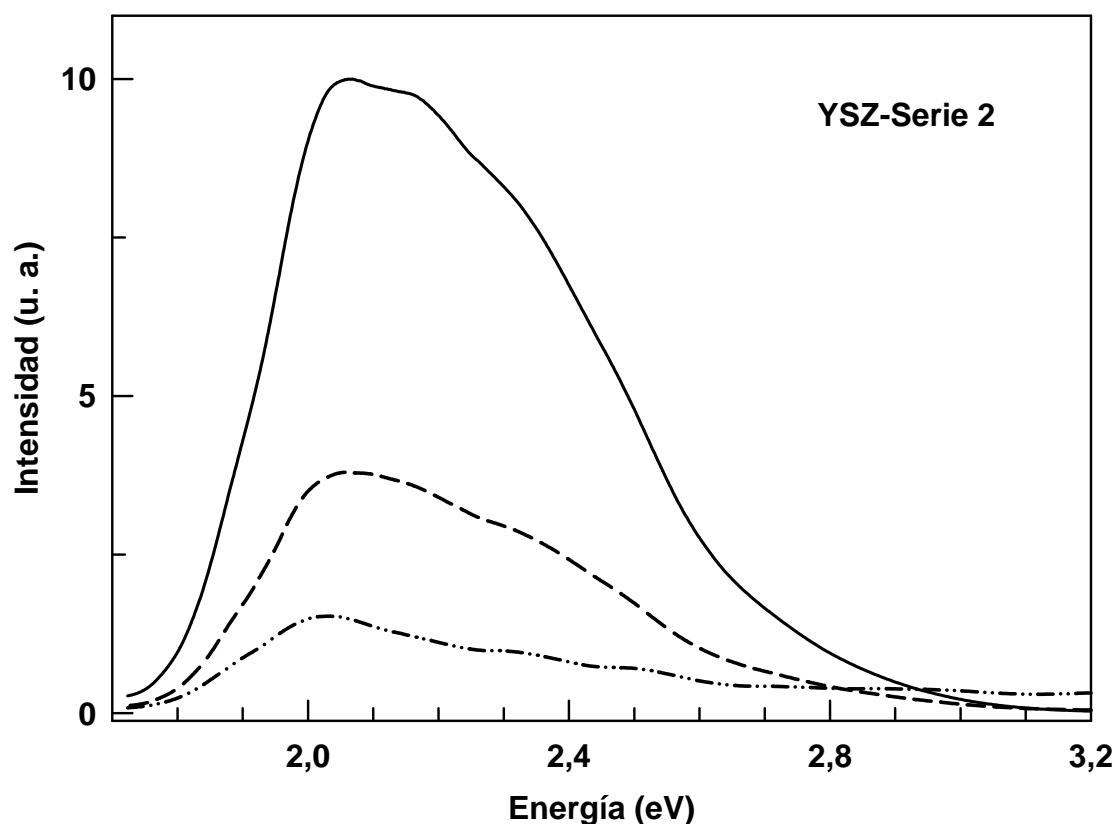
Es interesante notar que el comportamiento de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  de la banda roja y la banda amarillo-naranja son opuestos, mientras que la banda azul se comporta de forma similar a la banda roja, a diferencia de las muestras de CaSZ-Serie 1 (ver Figura 5.41).



**Figura 5.41** Evolución con el tratamientos reductor de (a) la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y (b) el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de muestras de YSZ. (YSZ-Serie 1).

La serie YSZ-Serie 2 se compone de una muestra de referencia y dos muestras monocristalinas que se sometieron a un solo tratamiento reductor a una temperatura mayor, 1363 K (1090 °C). La cinética de la coloración es similar a lo observado anteriormente, los cristales se colorean desde el amarillo pálido hasta marrón oscuro y aparece la banda centrada en  $\sim 365$  nm. Sin embargo, si comparamos los mismos tiempos de reducción entre las series YSZ-Serie 1 y YSZ-Serie 2 la coloración adquirida es significativamente mayor en la serie 2. (ver figura 4.15).

En la Figura 5.42 observamos la caída de la intensidad de los espectros de emisión con la termo-reducción para las muestras de YSZ-Serie 2. Se observa una disminución más pronunciada en la intensidad que en la serie 1.



**Figura 5.42** Evolución del espectro de emisión con distintos tiempos de tratamiento reductor. — antes del tratamiento, - - - después de 10 minutos, — · — después de 215 minutos. (YSZ-Serie 2).



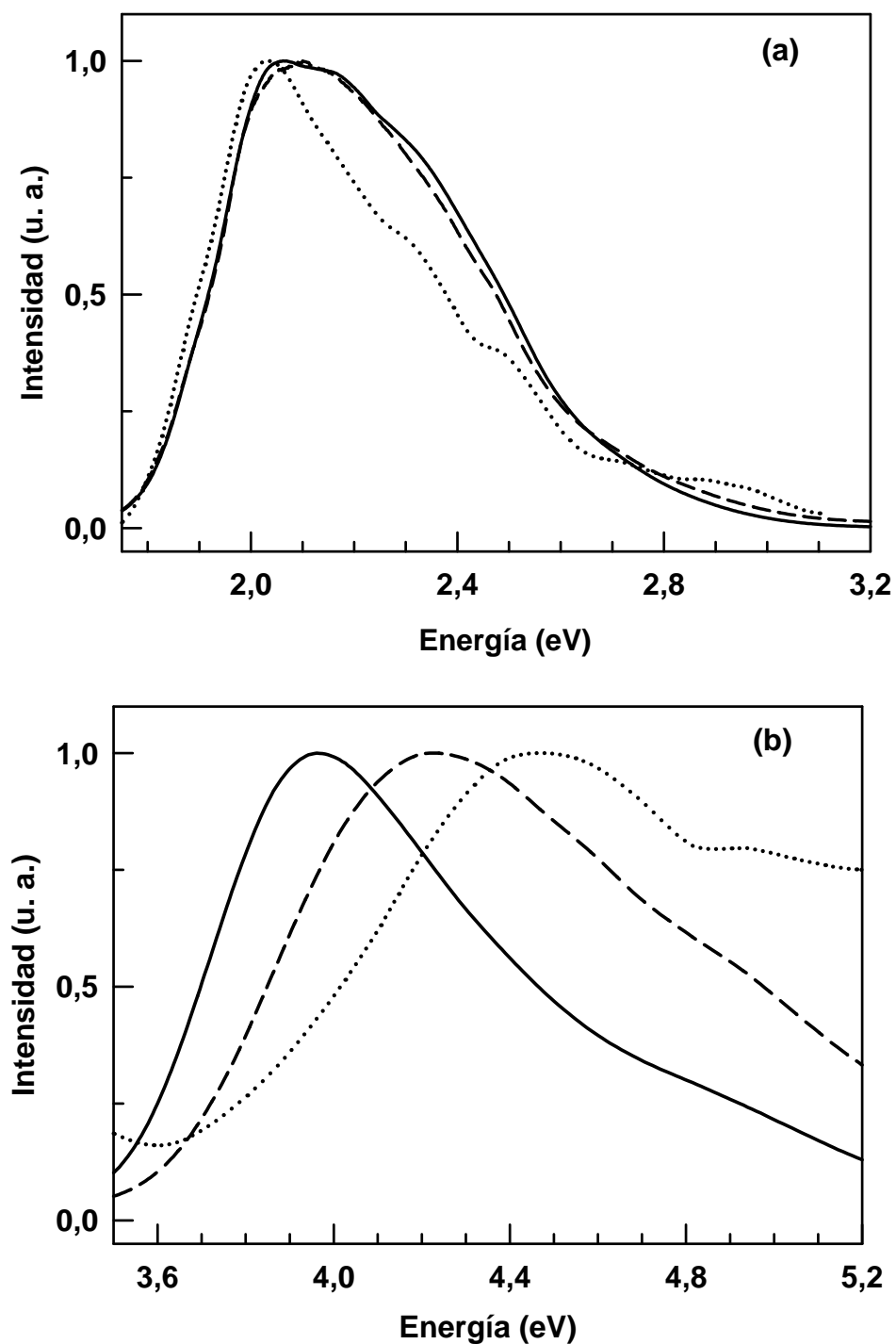
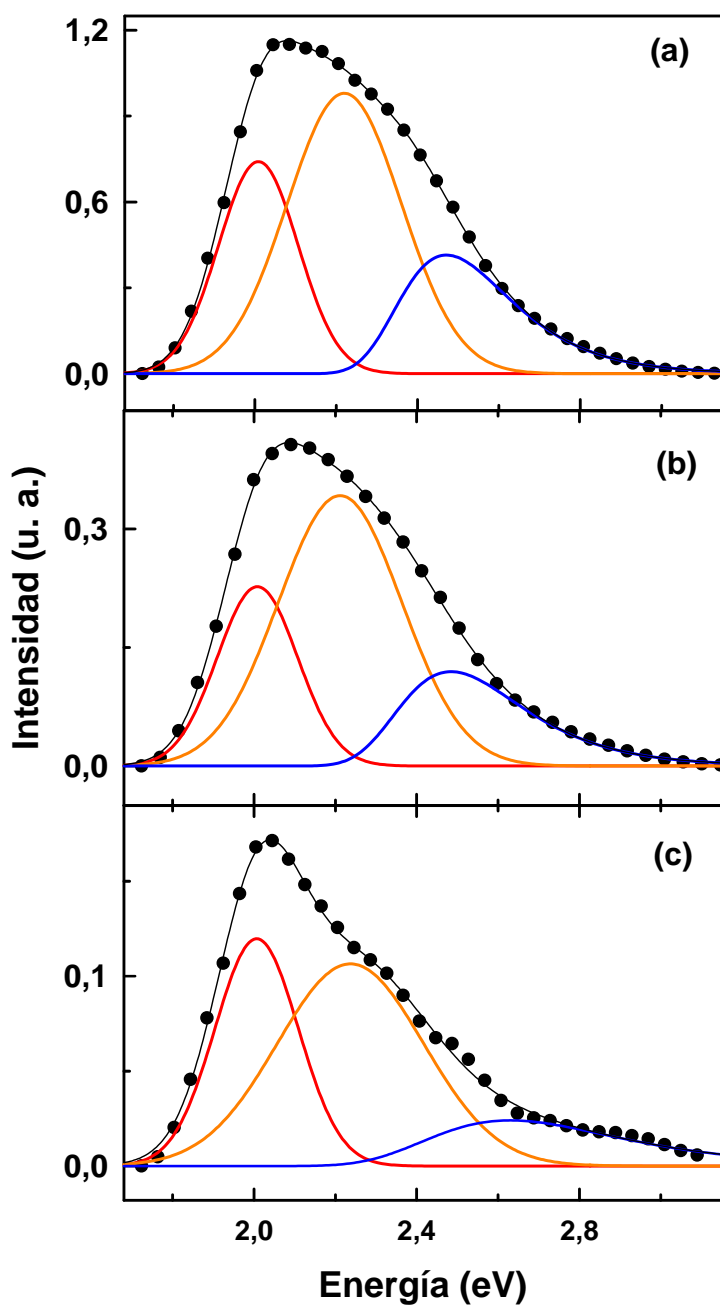


Figura 5.43 Espectros normalizados a temperatura ambiente de (a) emisión y (b) excitación para diferentes tratamientos isotérmicos a  $T=1090^{\circ}\text{C}$ . — antes del tratamiento, - - - después de 10 minutos, ..... después de 1 hora.



**Figura 5.44 Evolución del espectros de emisión con los tratamientos termo-reductores para YSZ-Serie 2 a  $T_{\text{amb}}$ . (a) sin reducir, (b) 10 minutos, (c) 215 minutos. Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0.999 (YSZ-Serie 2)**

En la Figura 5.43 (a) se presentan los espectros de emisión normalizados para las muestras que componen la serie 2. Observamos que su perfil cambia, siendo la zona de las bandas amarillo-naranja y azul las más afectadas con el tratamiento reductor, similar a lo que ocurre con la Serie 1 y las muestras de CaSZ. Según se muestra en la Figura 5.43 (b) el máximo de la banda de excitación se desplaza de manera similar al borde de absorción de las muestras, esto es, hacia mayores energías desde el primer tratamiento reductor (ver Tabla 5.10).

**Tabla 5.10 Evolución del borde de absorción y el máximo de excitación para muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  bajo tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1363\text{ K}$  ( $1090^\circ\text{C}$ ).**

Muestra	Tratamiento Reductor	Borde de Absorción	Máximo de Excitación $T_{\text{ambiente}}$	Máximo de Excitación $T=113\text{ K}$
Y2-1	0 minutos	303,5 nm	313,0 nm	304,0 nm
Y2-2	5 minutos	*300,0 nm	309,0 nm	301,0 nm
Y2-3	10 minutos	302,0 nm	294,0 nm	291,5 nm
Y2-4	215 minutos	293,0 nm	278,0 nm	-

\*Muestra de grosor menor que las demás. **YSZ-Serie 2**

Los espectros de emisión deconvolucionados para las diferentes muestras termo-reducidas a temperatura ambiente para la Serie 2 se muestran en la Figura 5.44. Similar a lo que ocurre en la Serie 1 y las muestras de CaSZ, se observa que la caída de la intensidad luminiscente con la coloración es distinta para cada banda que compone el espectro de emisión, siendo la banda azul (Centros-F) la que sufre una mayor disminución. Según los resultados obtenidos, el porcentaje de disminución de la intensidad luminiscente con la termo-reducción es de un 84%, 89% y 94% para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente. Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos de los parámetros de Huang-Rhys,  $S_0$ , esto es, las bandas que componen el espectro de emisión de las muestras sin reducir con un parámetro menor presentan una caída en la luminiscencia mayor al termo-reducirlas, similar a lo ocurrido en las series YSZ-Serie 1 y CaSZ-Serie 1.

Debido a la coloración tan pronunciada que ha adquirido la muestra Y3-2 (215 minutos a 1363 K) su espectro de emisión resulta difícil de observar, ver Figura 5.44 (c), posiblemente debido a un efecto de auto-absorción. Por esta razón, sólo se ha podido aplicar la teoría de los momentos a las primeras dos muestras de esta serie, Y2-1 y Y2-2. Los resultados están recopilados en la Tabla 5.11.

**Tabla 5.11** Parámetros resultantes de los ajustes al primer y segundo momento con las ecuaciones (5.3) y (5.5) para las bandas que componen el espectro de emisión de las muestras de YSZ-Serie 2. Reducción a T=1363 K (1090°C).

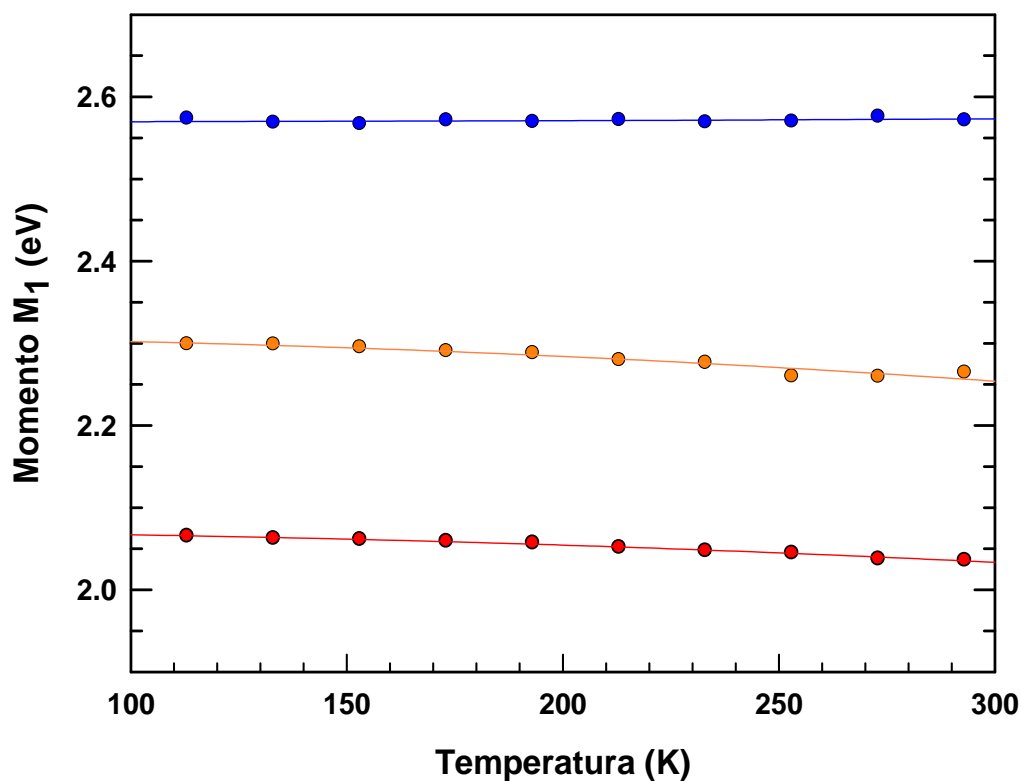
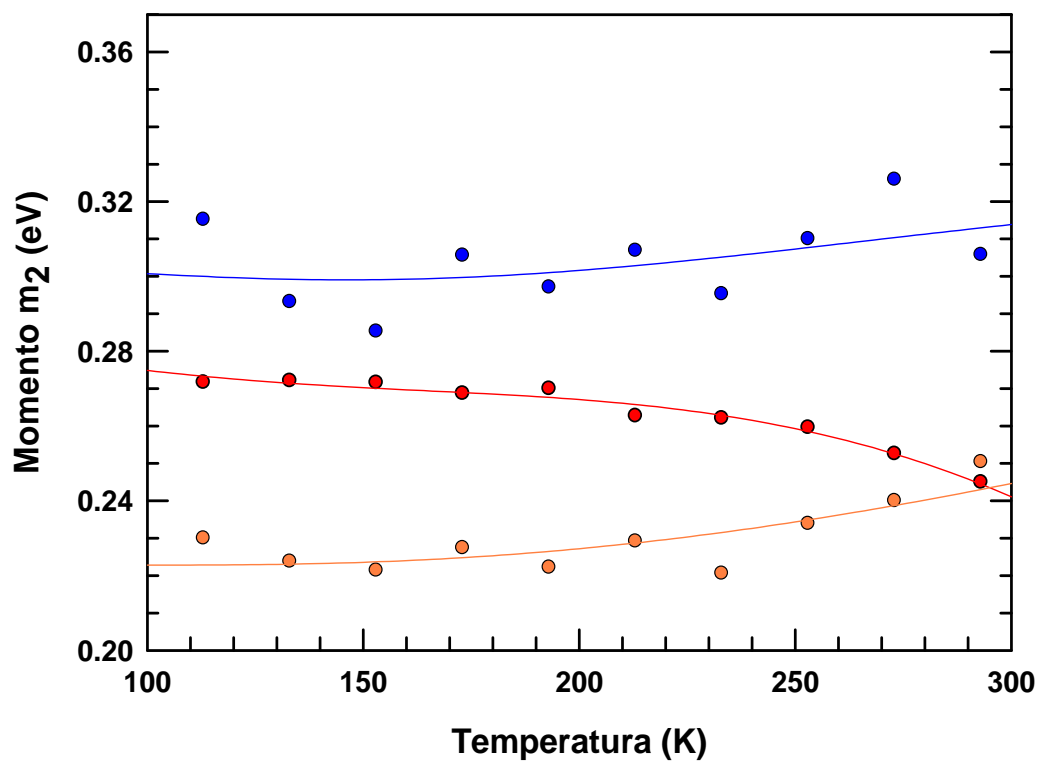
Muestra	Banda	Máximo excitación	Máximo emisión	$\hbar\omega_0$	$\Delta E$	$S_0$	$E_0$
<b>Y1-2</b> (Referencia)	Roja	3,99 eV	2,00 eV	0,055 eV (444 cm <sup>-1</sup> )	1,99 eV	18,6	4,09 eV
	Amarillo-Naranja	3,99 eV	2,20 eV	0,081 eV (653 cm <sup>-1</sup> )	1,79 eV	11,7	4,13 eV
	Azul	3,99 eV	2,59 eV	0,068 eV (548 cm <sup>-1</sup> )	1,40 eV	10,8	4,03 eV
<b>Y2-2</b> (10 minutos)	Roja	4,22 eV	2,01 eV	0,049 eV (395 cm <sup>-1</sup> )	2,21 eV	23,1	4,33 eV
	Amarillo-Naranja	4,22 eV	2,22 eV	0,076 eV (613 cm <sup>-1</sup> )	2,00 eV	13,7	4,39 eV
	Azul	4,22 eV	2,54 eV	0,060 eV (484 cm <sup>-1</sup> )	1,68 eV	14,5	4,31 eV
<b>Y3-2</b> (215 minutos)	Roja	4,46 eV	2,01 eV	-	2,45 eV	-	-
	Amarillo-Naranja	4,46 eV	2,24 eV	-	2,22 eV	-	-
	Azul	4,46 eV	2,64 eV	-	1,82 eV	-	-

**YSZ-Serie 2**

Como podemos observar en la Tabla 5.11, el máximo de emisión de cada banda no cambia con la termo-reducción, similar a lo ocurrido en YSZ-Serie 1 y en CaSZ-Serie 1. Por otro lado, se observa un aumento en el desplazamiento de Stokes,  $\Delta E$ , en todas las muestras coloreadas, Y2-2 y Y2-3, debido al movimiento del máximo de la banda de excitación hacia mayores energías con el tratamiento reductor. Este aumento es más notable que el ocurrido en las primeras series de YSZ y CaSZ; esto se debe a que las muestras presentan una coloración más profunda.

Según se muestra en la próxima gráfica (Figura 5.45), el centroide  $M_1$  de cada banda en la muestra Y2-2 (10 minutos de reducción a 1363 K) prácticamente no varía, confirmando que existe una interacción lineal entre el centro luminiscente y la red cristalina ( $R=1$ ).

Los valores de la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , no sufren cambios significativos con la reducción, sin embargo, los parámetros de Huang-Rhys,  $S_0$ , aumentan para cada una de las bandas que componen el espectro de emisión de las muestras de YSZ-Serie 2.



**Figura 5.45** Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y2-2 (10 minutos de reducción a 1090°C). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

#### 5.4.4 Tratamientos de Reducción Isócronos para YSZ

Dado que la temperatura aparece como una de las variables importantes en la cinética de la coloración, se ha aplicado el método de momentos a la tercera serie YSZ-Serie 3, cuyos tratamientos térmicos se realizan manteniendo el tiempo de reducción constante y variando la temperatura (ver tabla 5.12). Similar a lo que ocurre con la Serie 1 y la Serie 2, la coloración de las muestras termo-reducidas está asociada a la aparición de una banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm, que aumenta con el aumento de la temperatura.

Según muestra la Figura 5.46, otro efecto de la termo-reducción es la disminución en la intensidad de los espectros de emisión con la coloración.

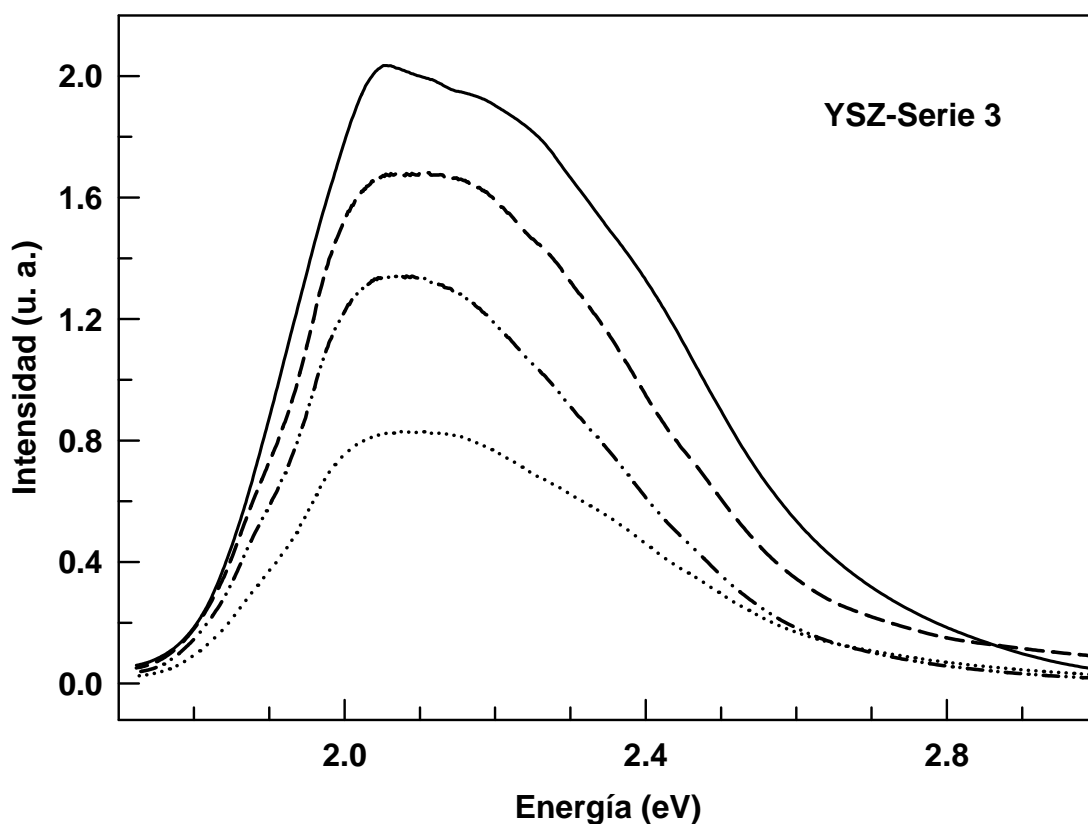


Figura 5.46 Evolución del espectro de emisión con tratamientos reductores isócronos ( $t=5$  minutos). — antes del tratamiento, - - - 910°C (1183 K), - . . - 1090°C (1363 K), ..... 1140°C (1413 K). (YSZ-Serie 3).

Observamos en la Figura 5.47 (a) que al normalizar los espectros de emisión su perfil cambia, siendo la zona de las bandas amarillo-naranja y azul las más afectadas por el tratamiento termo-reductor, similar a lo que ocurre con la Serie 1 y la Serie 2. Sin embargo, se puede apreciar que la disminución en la intensidad relativa entre las bandas individuales no es igual al obtenido en la Serie 1 y 2.

Aunque no se observa un desplazamiento significativo del máximo de la banda de excitación, ver Figura 5.47 (b), se puede establecer que es sensible a los cambios en la temperatura de termo-reducción. Es importante resaltar que el máximo de la banda de excitación se desplaza de forma similar al borde de absorción de las muestras, como ocurre con la Serie 1 y la Serie 2 (ver Tabla 5.12).

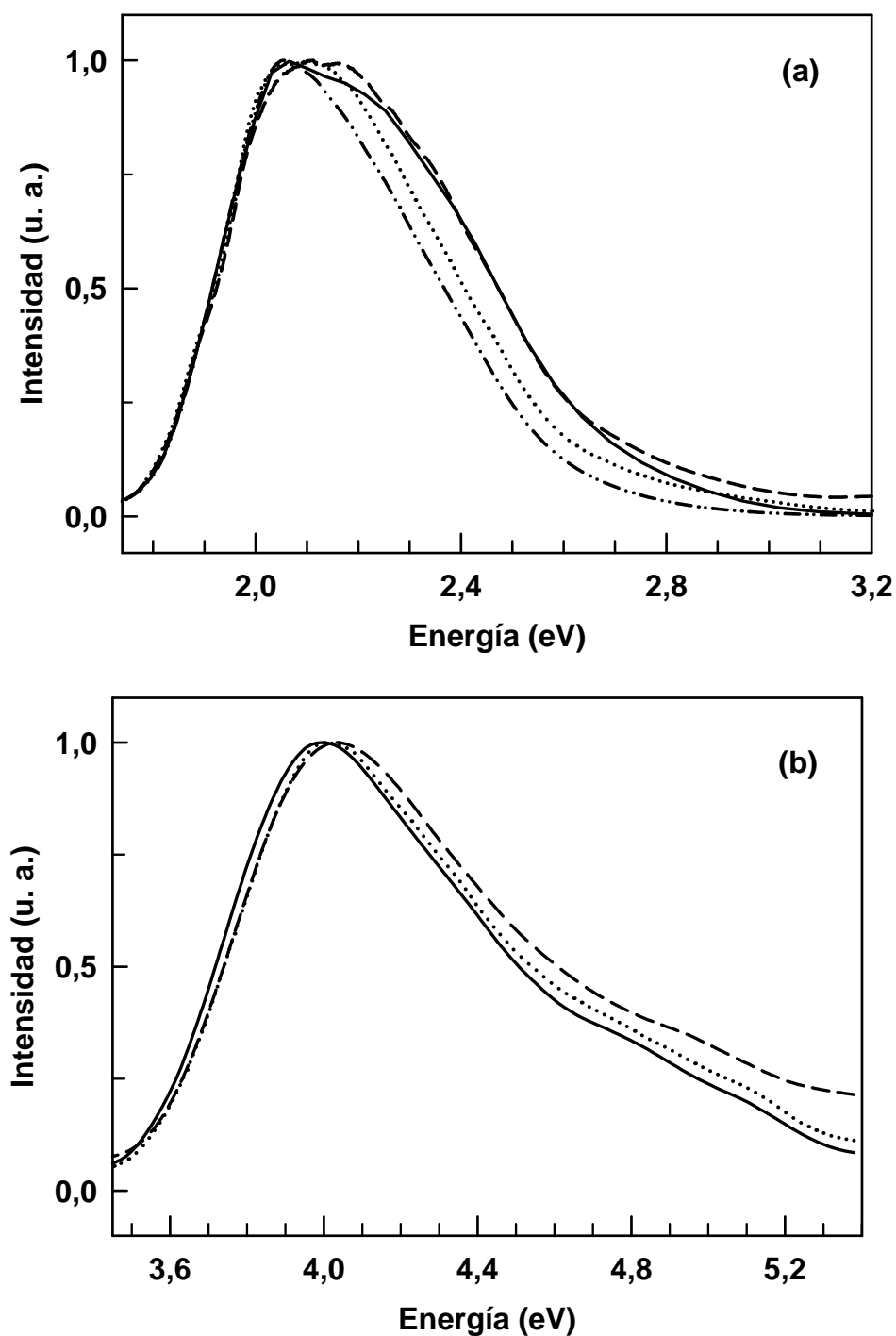
**Tabla 5.12 Evolución del borde de absorción y el máximo de excitación para muestras de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  bajo tratamientos reductores isócronos de  $t=5$  minutos.**

Tiempo	Muestra	Temperatura	Borde de Absorción	Máximo de Excitación $T_{\text{ambiente}}$	Máximo de Excitación $T=113\text{ K}$
Sin tratar	Y3-1	-	299,5 nm	311,0 nm	303,2 nm
5 minutos	Y3-2	910°C	298,5 nm	308,0 nm	300,5 nm
	Y3-3	1040°C	299,5 nm	311,0 nm	305,4 nm
	Y3-4	1090°C	300,0 nm	309,0 nm	301,0 nm
	Y3-5	1140°	300,5 nm	305,0 nm	302,0 nm

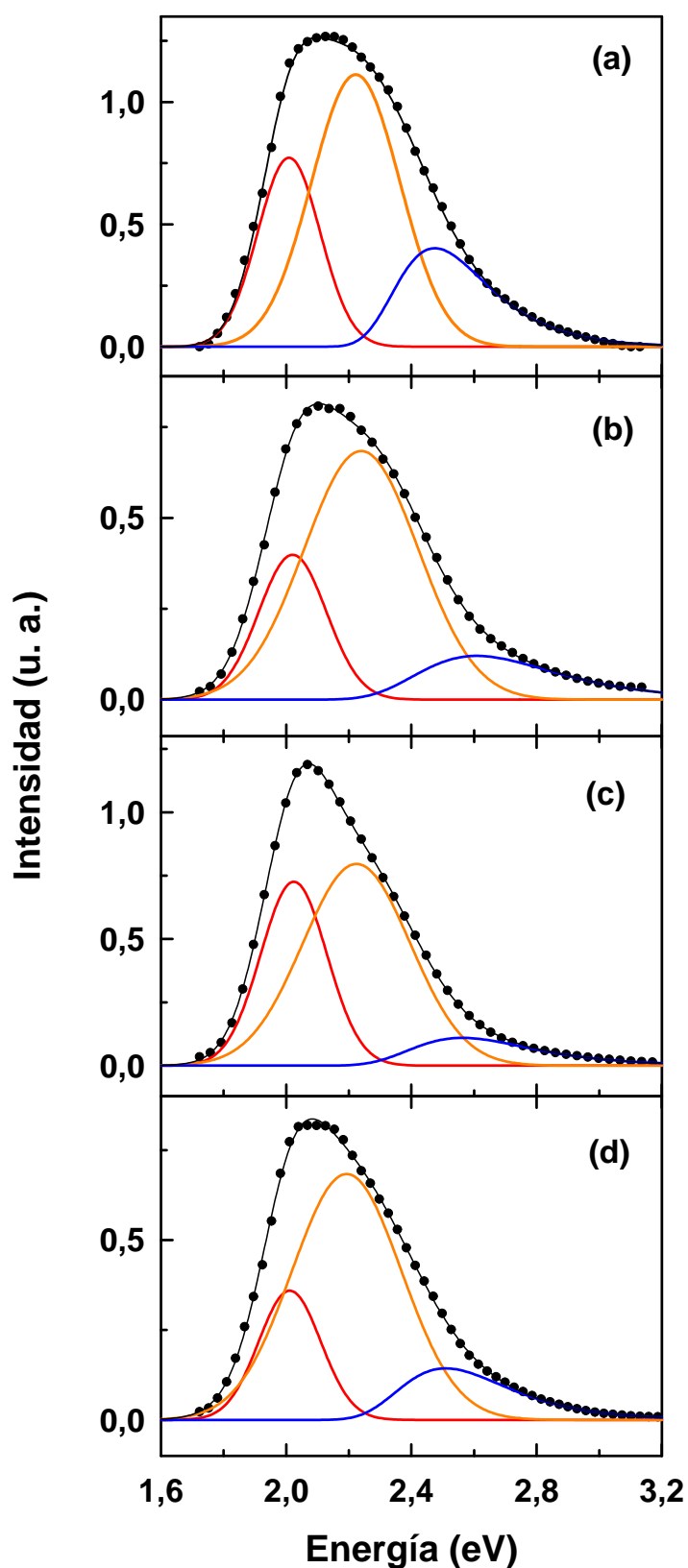
YSZ-Serie 2

La Figura 5.48 muestra los espectros de emisión deconvolucionados para las diferentes muestras termo-reducidas a temperatura ambiente. Se observa que la caída de la intensidad luminiscente con la coloración es distinta para cada banda que compone el espectro de emisión. Es importante recordar que esta tercera serie mantiene el tiempo de reducción constante ( $t=5$  minutos) mientras que la temperatura aumenta. Por lo tanto, este hecho no solo confirma que son centros luminiscentes diferentes sino que presentan una estabilidad distinta con respecto a la temperatura de reducción.





**Figura 5.47** Espectros normalizados a temperatura ambiente de (a) emisión y (b) excitación para diferentes tratamientos isócronos ( $t=5$  minutos). — antes del tratamiento, - - - 910°C (1183 K), ..... ..



**Figura 5.48** Evolución de los espectros de emisión con los tratamientos termo-reductores para YSZ-Serie 3 a  $T_{\text{amb}}$ . (a) sin reducir, (b) 910°C (1183 K), (c) 1090°C (1363 K), (d) 1140°C (1413 K). Las líneas negras representan los ajustes a los datos experimentales con un coeficiente de determinación  $r^2$  del orden de 0,999.

Estudios Mediante Espectroscopías Ópticas de Defectos Cristalinos de Tipo F en Monocristales de Circona Estabilizados en Fase Cúbica con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y CaO

Según los resultados obtenidos, el porcentaje de disminución de la intensidad luminiscente con la termo-reducción es de un 39%, 38%, 21% para la banda roja, amarillo-naranja y azul, respectivamente. Esto indica que las bandas roja y amarillo-naranja son más sensibles a la temperatura de reducción que la banda azul.

El método de momentos se ha utilizado para estudiar la evolución de las bandas de emisión con la temperatura de reducción para cada muestra termo-reducida de esta tercera serie utilizando las ecuaciones anteriores, (3.18) y (3.24). Los resultados están recopilados en la Tabla 5.13.

Como podemos observar, el máximo de emisión y la energía de fonón cero,  $E_0$ , de cada banda no cambia con la termo-reducción. Por otro lado, el desplazamiento de Stokes,  $\Delta E$ , sufre un leve aumento debido al movimiento del máximo de la banda de excitación hacia mayores energías con el tratamiento reductor.

Según se muestra en las próximas gráficas (Figura 5.48-Figura 5.52), el centroide  $M_1$  de cada banda en todas las muestras coloreadas prácticamente no varía, confirmando que existe una interacción lineal entre el centro luminiscente y la red cristalina ( $R=1$ ).

**Tabla 5.13** Parámetros resultantes de los ajustes al primer y segundo momento con las ecuaciones (3.18) y (3.24) para las bandas que componen el espectro de emisión de las muestras de YSZ-Serie 3. Reducción con  $t = 5$  minutos.

Muestra	Banda	Máximo Excitación	Máximo emisión	$\hbar\omega_0$	$\Delta E$	$S_0$	$E_0$
<b>Y3-1</b> (Referencia)	Roja	3,99 eV	2,00 eV	0,055 eV (444 $\text{cm}^{-1}$ )	1,99 eV	18,6	4,09 eV
	Amarillo-Naranja	3,99 eV	2,20 eV	0,081 eV (653 $\text{cm}^{-1}$ )	1,79 eV	11,7	4,13 eV
	Azul	3,99 eV	2,59 eV	0,068 eV (548 $\text{cm}^{-1}$ )	1,40 eV	10,8	4,03 eV
<b>Y3-2</b> 910°C (1183 K)	Roja	4,03 eV	2,02 eV	0,074 eV (597 $\text{cm}^{-1}$ )	2,01 eV	14,1	4,13 eV
	Amarillo-Naranja	4,03 eV	2,24 eV	0,046 eV (371 $\text{cm}^{-1}$ )	1,79 eV	19,9	4,08 eV
	Azul	4,03 eV	2,69 eV	0,05 eV (403 $\text{cm}^{-1}$ )	1,34 eV	13,9	4,08 eV
<b>Y3-3</b> 1040°C (1313 K)	Roja	3,99 eV	2,00 eV	0,039 eV (315 $\text{cm}^{-1}$ )	1,99 eV	26,0	4,06 eV
	Amarillo-Naranja	3,99 eV	2,20 eV	0,091 eV (734 $\text{cm}^{-1}$ )	1,79 eV	10,4	4,10 eV
	Azul	3,99 eV	2,57 eV	0,034 eV (274 $\text{cm}^{-1}$ )	1,42 eV	21,4	4,06 eV
<b>Y3-4</b> 1090°C (1363 K)	Roja	4,01 eV	2,02 eV	0,089 eV (718 $\text{cm}^{-1}$ )	1,99 eV	11,6	4,08 eV
	Amarillo-Naranja	4,01 eV	2,22 eV	0,049 eV (395 $\text{cm}^{-1}$ )	1,79 eV	18,4	4,06 eV
	Azul	4,01 eV	2,65 eV	0,039 eV (315 $\text{cm}^{-1}$ )	1,36 eV	17,5	3,99 eV
<b>Y3-5</b> 1140°C (1413 K)	Roja	4,07 eV	2,01 eV	0,057 eV (460 $\text{cm}^{-1}$ )	2,06 eV	17,6	4,13 eV
	Amarillo-Naranja	4,07 eV	2,19 eV	0,073 eV (589 $\text{cm}^{-1}$ )	1,88 eV	13,9	4,15 eV
	Azul	4,07 eV	2,51 eV	0,061 eV (492 $\text{cm}^{-1}$ )	1,56 eV	13,5	4,44 eV

**YSZ-Serie 3**

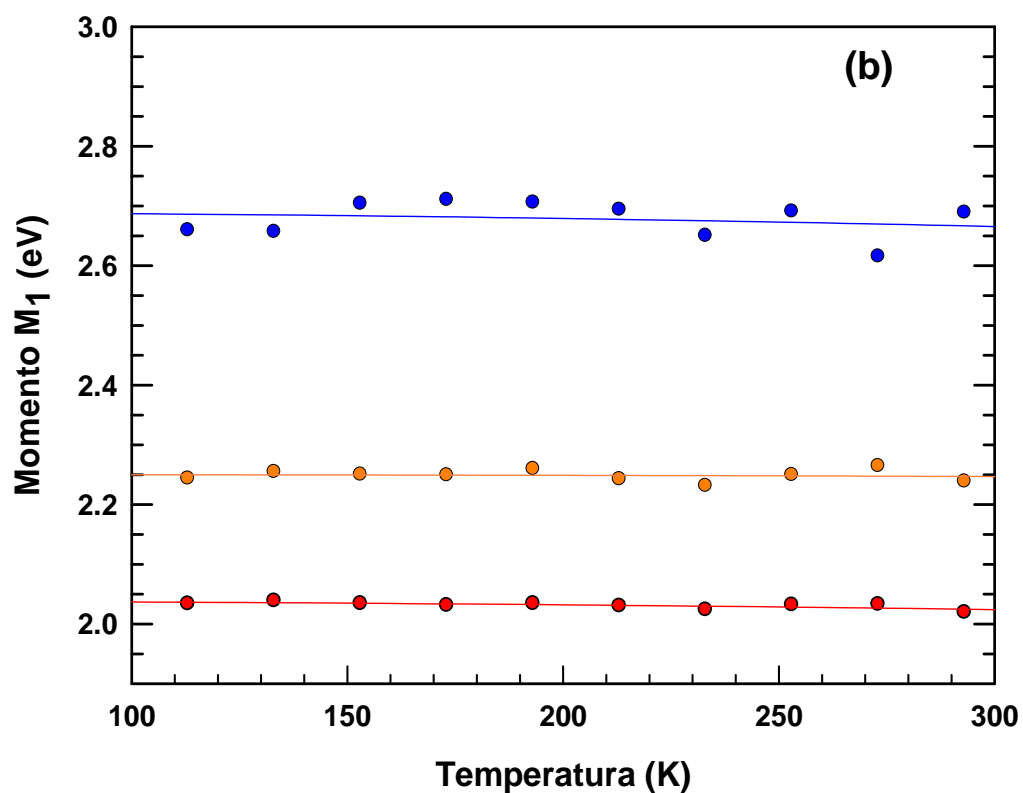
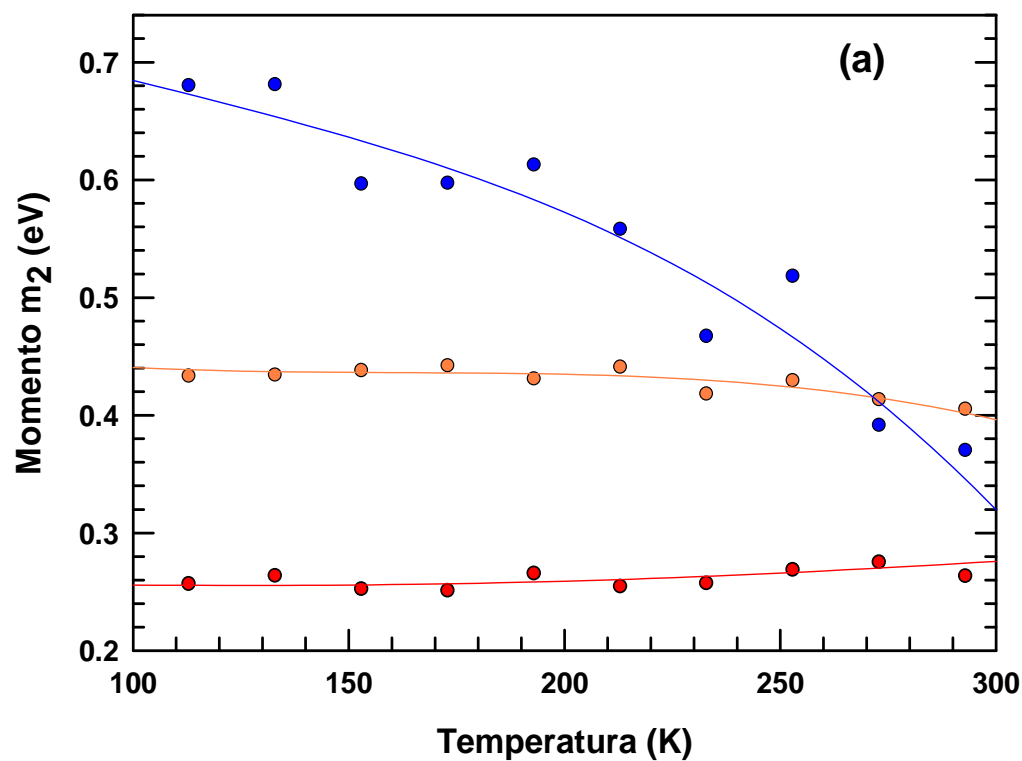


Figura 5.48 Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y3-2 (5 minutos de reducción a 1183 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

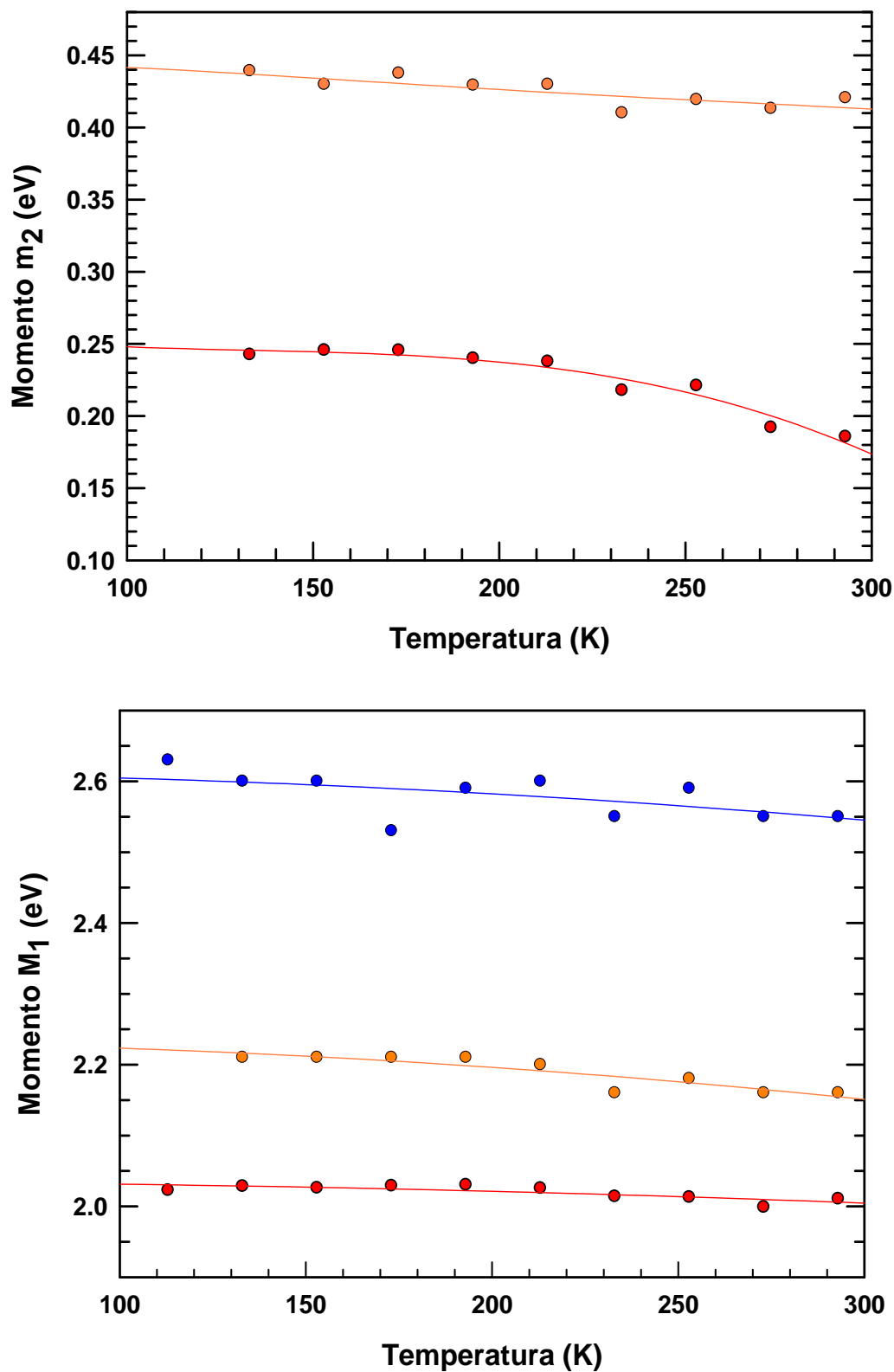
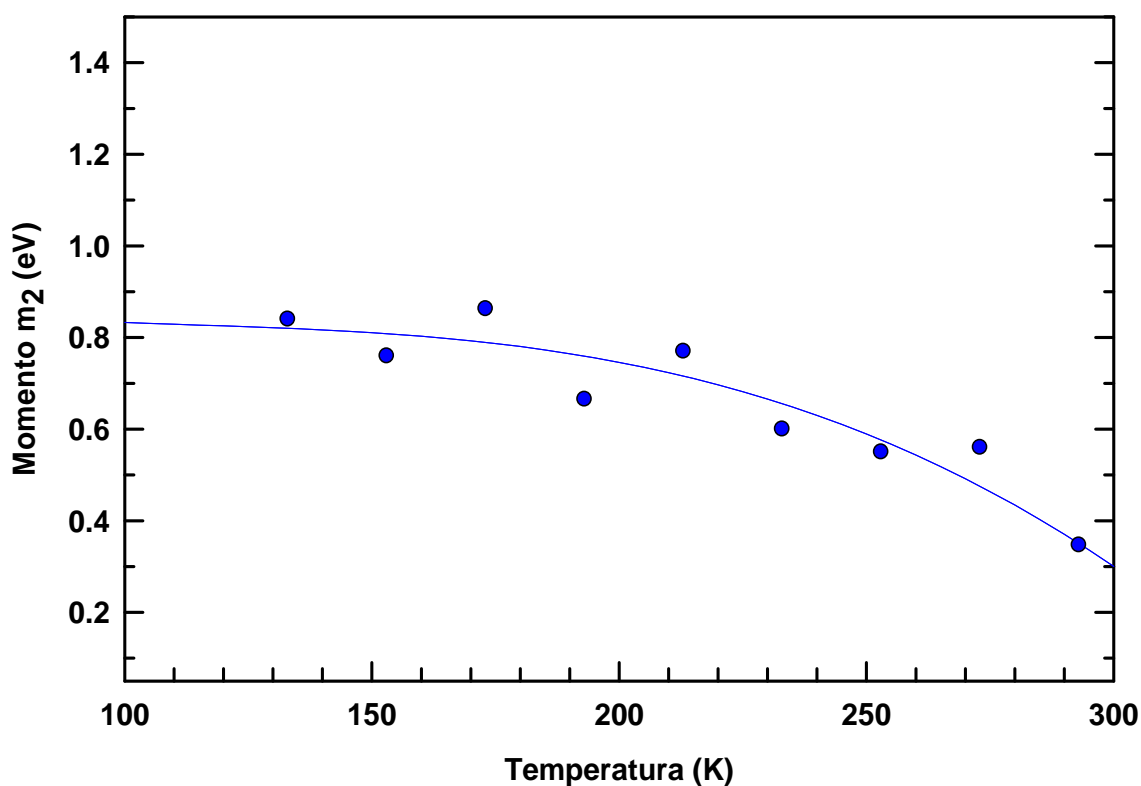


Figura 5.49 Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y3-3 (5 minutos de reducción a 1313 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

La evolución de la semianchura,  $m_2$ , con la temperatura para la banda azul de la muestra Y1-2 (5 minutos de reducción a 1313 K) se presenta en la Figura 5.50 por razones de escala.



**Figura 5.50** Evolución en función de la temperatura del momento  $m_2$  para la banda azul de la muestra Y3-3 (5 minutos de reducción a 1313K). La línea continua representa el ajuste a la ecuación (3.24).

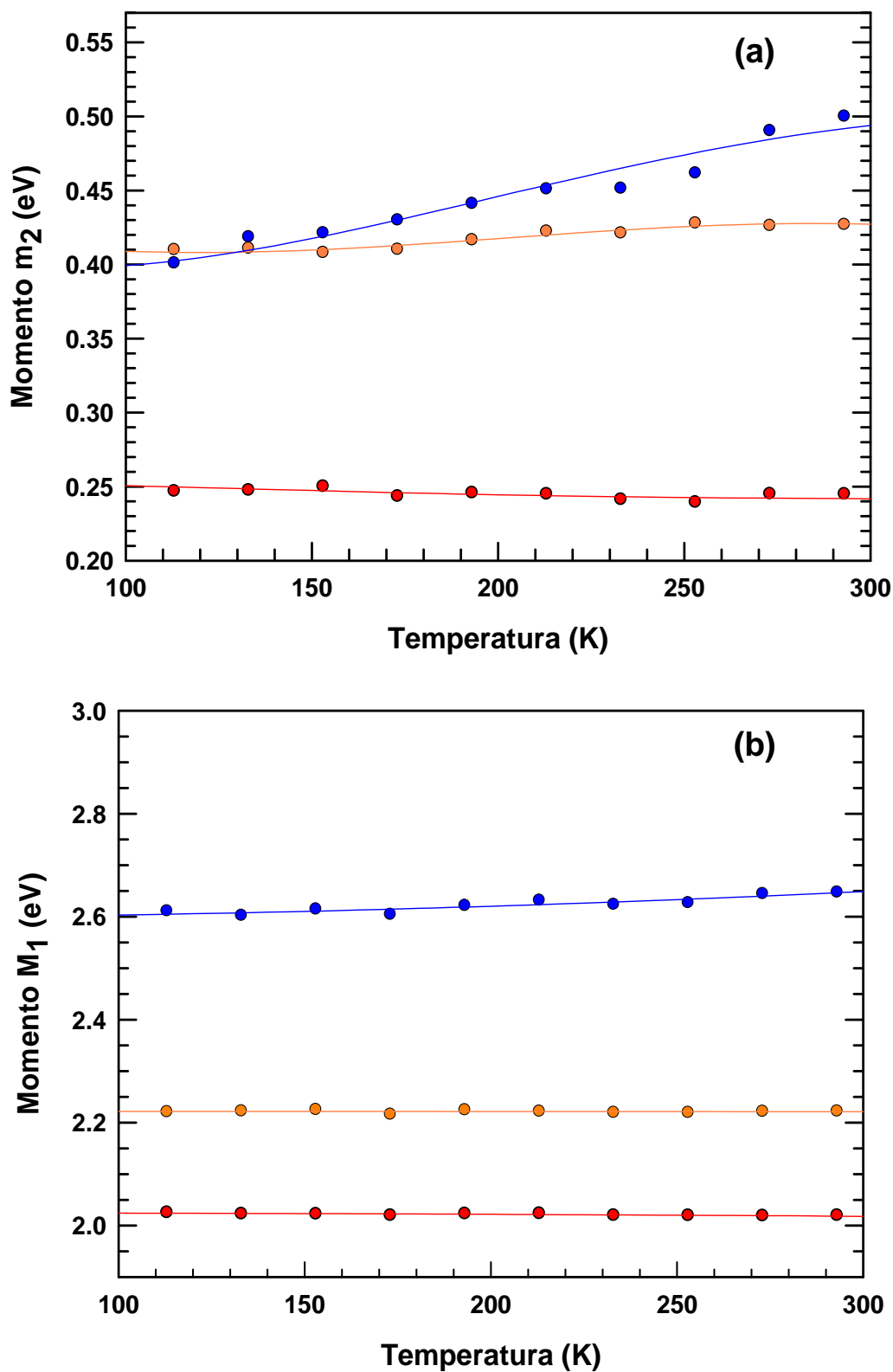
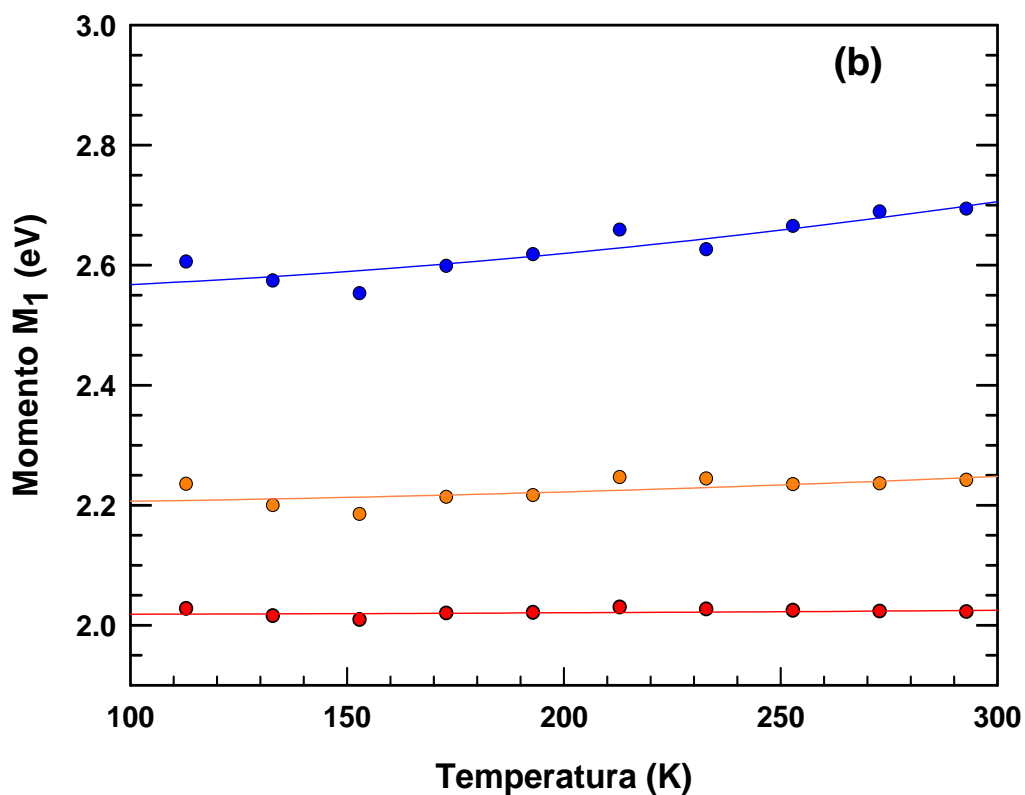
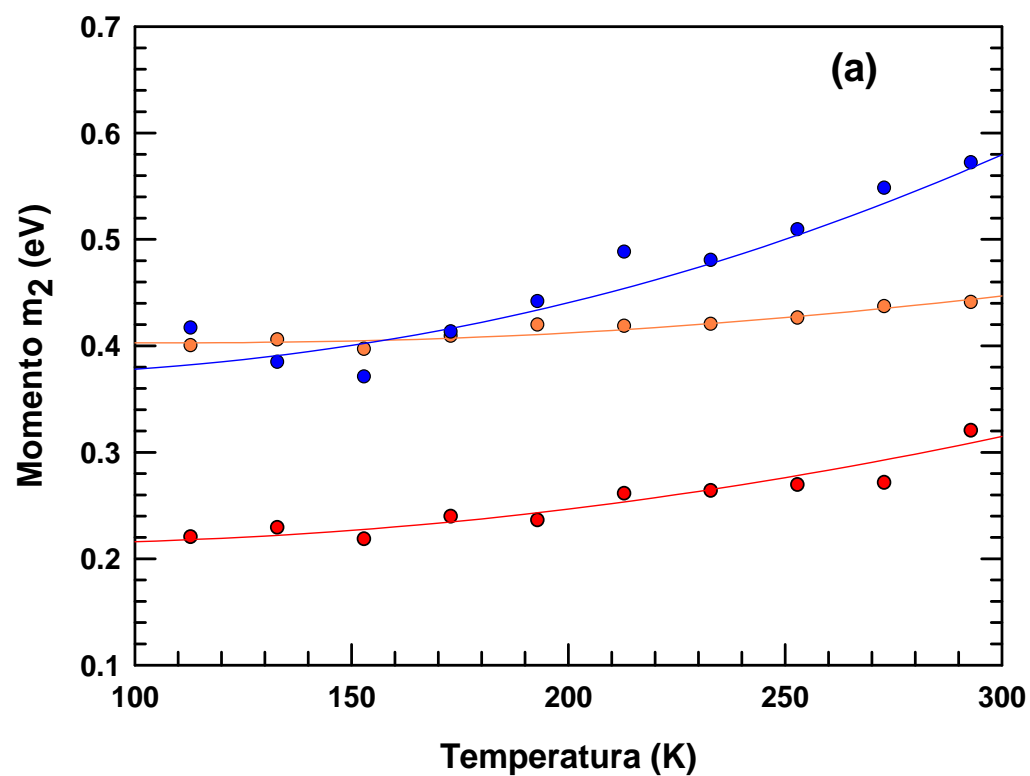


Figura 5.51 Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y3-4 (5 minutos de reducción a 1363 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).





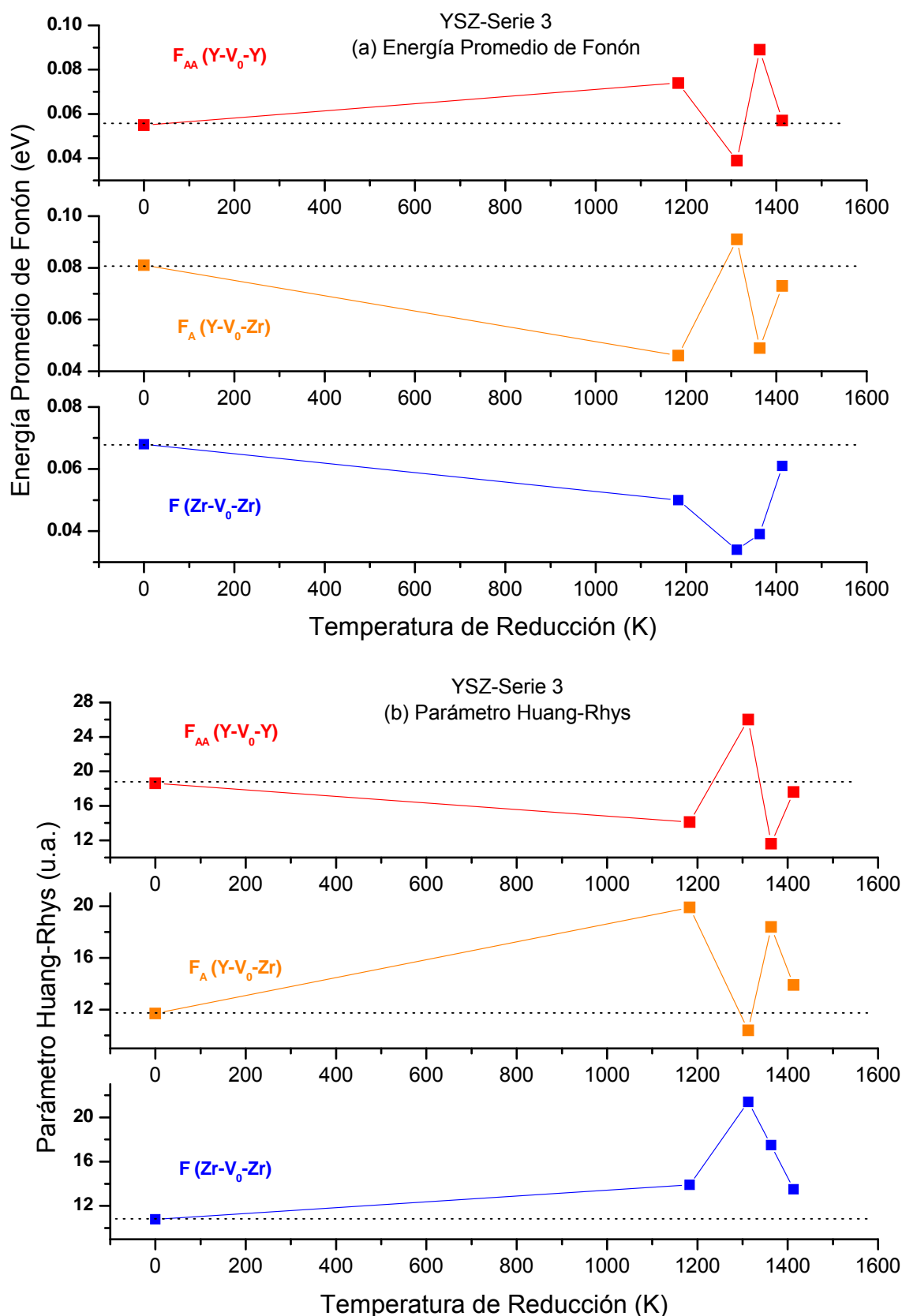
**Figura 5.52** Evolución en función de la temperatura (a) del momento  $m_2$  y (b) el momento  $M_1$  de las bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y3-5 (5 minutos de reducción a 1413 K). Las líneas continuas representan los ajustes a las ecuaciones (3.18) y (3.24).

Los parámetros que sufren cambios significativos durante la reducción son la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro de Huang-Rhys,  $S_0$ . Esto se debe básicamente a que la evolución con la temperatura de la semianchura,  $m_2$ , de las bandas en las que se descompone el espectro de emisión es diferente para cada muestra termo-reducida, ver Figuras 5.48-5.52.

En la Figura 5.53 se presentan los valores de la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de cada banda obtenidos por el método de momentos. Para tratamientos reductores débiles (temperaturas menores de 1413 K) se observa una oscilación en los valores de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  de las bandas roja y amarillo-naranja alrededor de sus equivalentes en el cristal de referencia Y3-1 (línea punteada). A medida que aumenta la coloración  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$ , adquieren los valores de la muestra sin reducir, ver Figura 5.53. Es importante resaltar que este comportamiento es similar al observado en YSZ-Serie 1 y CaSZ-Serie 2.

Estos cambios, o desplazamientos, de la energía promedio de fonón se pueden relacionar con ciertos cambios estructurales en la red cristalina, según se expondrá en el capítulo 7 de Raman.

Es interesante notar que el comportamiento de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  de la banda roja y la banda amarillo-naranja son opuestos (ver Figura 5.53).



**Figura 5.53 Evolución con el tratamientos reductor de (a) la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y (b) el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de muestras de YSZ. (YSZ-Serie 3).**

### 5.4.5 Conclusiones

A continuación resumiremos los hallazgos más significativos del efecto del tratamiento reductor en las muestras de YSZ y CaSZ:

- La intensidad del espectro de emisión disminuye con la termo-reducción. El perfil del espectro cambia siendo la zona de las bandas amarillo-naranja (2,29 eV) y la banda azul (2,64 eV) las más afectadas.
- La razón de la caída en la intensidad luminiscente con la coloración de las muestras es distinta para las bandas que componen el espectro de emisión, siendo la banda azul (Centros-F) la que sufre la mayor disminución (ver Tabla 5.13) en los tratamientos reductores isotérmicos.

**Tabla 5.14** Caída de la intensidad luminiscente con la termo-reducción de las bandas que componen el espectro de emisión de las muestras de YSZ y CaSZ.

	Banda Roja Centros- $F_{AA}$ (Dopante- $V_0$ -Dopante)	Banda Amarillo-Naranja Centros- $F_A$ (Dopante- $V_0$ -Zr)	Banda Azul Centros-F (Zr- $V_0$ -Zr)	
<b>CaSZ-Serie 1</b>	15%	30%	55%	1313 K
<b>YSZ-Serie 1</b>	36%	48%	78%	1313 K
<b>YSZ-Serie 2</b>	84%	89%	94%	1363 K
<b>YSZ-Serie 3</b>	39%	38%	31%	5 minutos

Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos de los parámetros de Huang-Rhys,  $S_0$ , para las muestras sin reducir; es decir, la razón de caída en la intensidad luminiscente con la coloración es mayor para la banda con un  $S_0$  menor.

- La temperatura de reducción afecta la razón de caída de la intensidad luminiscente de las bandas (ver YSZ-Serie 2 en Tabla 5.14), siendo las bandas roja y amarillo-naranja las más afectadas por la temperatura (ver YSZ-Serie 3).
- El máximo de la banda de excitación se comporta de forma similar al borde de absorción óptica, esto es, se mueve hacia menores longitudes

de onda (mayores energías) para tiempos de reducción mayores de 10 minutos y/o temperatura de reducción mayores de 1363 K (1990 °C).

A continuación resumiremos los hallazgos más significativos al aplicar el método de momentos a las muestras termo-reducidas de YSZ y CaSZ:

- Continúa existiendo un acoplamiento lineal entre el estado excitado y el estado fundamental en cada banda que compone el espectro de emisión, i.e.  $R=1$ . Esto supone una idéntica energía efectiva de fonón para ambos estados, el fundamental y el excitado, para los tres centros luminiscentes.
- El máximo de emisión y la energía de fonón cero,  $E_0$ , de las tres bandas se mantienen prácticamente invariables con la reducción. Sin embargo, el desplazamiento de Stokes,  $\Delta E$ , muestra cambios como consecuencia del movimiento del máximo de excitación.
- En términos generales, podemos establecer que para tratamientos reductores débiles (tiempos menores de 100 minutos y/o temperaturas menores de 1413K) se observa una oscilación en los valores de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  alrededor de sus equivalentes en el cristal sin reducir. A medida que aumenta la coloración, la tendencia de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  es asumir los valores de la muestra de referencia. Sin embargo, en el caso de coloración fuerte (tiempos mayores de 10 minutos a 1363 K, ver YSZ-Serie 2) solo la energía promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , se mantiene igual al valor del cristal sin reducir mientras que el parámetro de Huang-Rhys,  $S_0$ , aumenta.
- Los valores de la energía promedio de fonón y los parámetros de Huang-Rhys de los centros y/o defectos similares presentan un comportamiento muy parecido con la termo-reducción. En las muestras de CaSZ-Serie 1 el comportamiento de los valores de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  de la banda amarillo-naranja, Centros- $F_A$  (Ca- $V_0$ -Zr), y la banda azul, Centros-F (Zr- $V_0$ -Zr) es similar, ver Figura 5.31. Sin embargo, para las muestras de la serie YSZ-Serie 1 la banda roja, Centros- $F_{AA}$  (Y- $V_0$ -Y), es la que se comporta de forma similar a la banda azul, Centros-F (Zr- $V_0$ -Zr), ver Figura 5.41. Recordando que

calcio introduce un desorden mayor que itrio en la red cristalina debido a la diferencia en masa con circonio, el Centro- $F_A$  es más parecido al Centro-F en muestras de CaSZ, mientras que el Centro- $F_{AA}$  es más similar al Centro-F para muestras de YSZ.

Estos resultados apoyan el modelo utilizado para explicar el origen de la luminiscencia en monocristales de circona estabilizados con itria y calcia, esto es, el espectro de emisión se compone de tres bandas distintas superpuestas asociadas a tres complejos diferentes, Centros- $F_{AA}$ , Centros- $F_A$  y Centros-F.

En términos generales, podemos resumir el proceso de la disminución de la intensidad luminiscente con la coloración de la siguiente manera. A baja temperatura de termo-reducción ( $T \leq 1313$  K), la banda azul (centros-F) tiene una disminución en la intensidad con el tiempo de reducción significativamente mayor que las bandas roja y amarillo-naranja. La coloración de las muestras alcanza un máximo, independiente del tiempo de reducción, esto es, sólo se puede generar un determinado número de vacantes de oxígeno (YSZ-Serie 1 y CaSZ-Serie 1).

A medida que aumenta la temperatura de reducción, la caída en la intensidad con el tiempo de tratamiento es mucho mayor en las tres bandas, al igual que la coloración adquirida, siendo las bandas roja y amarillo-naranja las más sensibles a la temperatura de termo-reducción.

Las oscilaciones observadas en los valores de  $\hbar\omega_0$  y  $S_0$  responden a cambios en el entorno del defecto debido a la generación de vacantes de oxígeno, y pueden ser asociadas a cambios en la estructura cristalina, según se expondrá en el capítulo 7 de Raman. Sin embargo, el valor de  $\hbar\omega_0$  se mantiene igual al valor de la muestra sin reducir para tratamientos termo-reductores fuertes ( $t > 100$  minutos y/o  $T > 1313$  K).

Finalmente, el aumento en el valor de  $S_0$  para fuertes tratamientos reductores es consistente con la saturación de color con el tiempo de reducción mencionada anteriormente, y la dificultad de generar nuevas vacantes de oxígeno.

## 5.5 Discusión de Resultados

Los resultados obtenidos al analizar las bandas de emisión con el método de momentos en monocristales de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  sin termo-reducir confirman que existen los mismos tres tipos de complejos responsables de la luminiscencia en ambas muestras. Las diferencias observadas entre los dos tipos de cristales (YSZ y CaSZ) son consistentes con la diferencia en masa del catión dopante y con los diferentes % molares utilizados durante el proceso de estabilización.

El modelo propuesto por PaiVernecker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) para explicar el mecanismo de la luminiscencia en muestras sin reducir (Segundo Modelo), discutido en el capítulo anterior, sigue siendo consistente con nuestros resultados. Sin embargo, solo explica la transición electrónica responsable de una de las bandas que componen el espectro de emisión, la banda principal amarillo-naranja (Centros- $F_A$ ). Por otro lado, este Segundo Modelo propone un aumento en la concentración de Centros-F debido a la termo-reducción, y esto no es consistente con nuestros resultados, ya que nosotros observamos una disminución significativa en la banda azul con la coloración.

El grupo de Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999) utilizando el diagrama de niveles de PaiVernecker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) como base, propone un modelo para explicar la luminiscencia de las otras dos bandas que componen el espectro de emisión, banda roja (Centros- $F_{AA}$ ) y la banda azul (Centros-F), en los cristales sin reducir. Sin embargo, en este trabajo no se propone ningún modelo que explique el mecanismo de la luminiscencia en las muestras termo-reducidas.

Esta extensión del Segundo Modelo propuesta por Petrick et al. (Petrick, Taylor, & Orlando, 1999) para las muestras sin tratar, junto con un modelo que proponemos para las muestras termo-reducidas, se explicará en detalle en el próximo capítulo junto con los diagramas de coordenadas configuracionales de cada centro luminiscente.

## 5.6 Bibliografía

- Aleksandrov, V. I., Batygov, S. K., Vishnyakova, M. A., Voron'ko, Y. K., Kalabukhova, V. F., Lavrishchev, S. V., et al. (1984). *Sov. Phys. Solid State*, 26, 799.
- Aleksandrov, V. I., Vishnyakova, M. A., Viotsitskii, V. P., Voronko, Y. K., Danilov, A. A., Lomonova, E. E., et al. (1989). *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 66(4), 548.
- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 9333.
- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 6518.
- Azzoni, C. B., Bolis, L., Paleari, A., Samoggia, G., & Scardina, F. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 15942.
- Bartram, R. H., & Charpie, J. C. (1986). *Phys. Rev B*, 34, 2741.
- Batygov, S. K., Vashchenko, V. I., Kudryavtsev, S. V., Klimkovich, I. M., & Lomonova, E. E. (1988). *Sov. Phys. Solid State*, 30, 378.
- Ben-Michael, R., Tannhauser, D. S., & Genossar, J. (1991). *Phys. Rev. B*, 43, 7395.
- Bogicev, A., Wolverton, C., Crosbie, G. M., & Stechel, E. B. (2001). *Phys. Rev. B*, 64, 014106.
- Bogicevic, A., & Wolverton, C. (2001). *Europhys. Lett.*, 56, 393.
- Bogicevic, A., & Wolverton, C. (2003). *Phys. Rev. B*, 67, 024106.
- Bonola, C., Camagni, P., Chiodelli, P., & Samoggia, G. (1991). *Rad. Eff. Def. Solids*, 119.
- Camagni, P., Galinetto, P., & Samaggia, G. (1992). *Sol. State Comm.*, 83(11), 943.
- Choi, S. I., & Takeuchi, T. (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1474.
- Kelly, C. S. (1979). *Phys. Rev. B*, 20, 5084.
- Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1993). *Phys. Rev. B*, 48(10), 074.
- Li, P., Chen, I.-W., & Pender-Hann, J. E. (1993). *Phys. Rev. B*, 48, 10063.



- Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 118.
- Llopis, J. (1990). *Phys. Stat. Sol. (a)*, 119, 661.
- Meyer, H. J. (1955). *Physica*, 21, 253.
- Morell, G., Katiyar, R. S., Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1997). *J. Appl. Phys.*, 81(6), 2830.
- O'Rourke, R. C. (1953). *Phys. Rev.*, 91, 265.
- Orera, V. M., Merino, R. I., Chen, Y., Cases, R., & Alonso, P. J. (1990). *Phys. Rev B* 42, 42, 9782.
- Paiverneker, V. R., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 8555.
- Paje, S. E., & and Llopis, J. (1994). *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 671.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1992). *Appl. Phys. A*, 55, 523.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1993). *Appl. Phys. A*, 57, 225.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1994). *Appl. Phys. A*, 59, 569.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1996). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, 442.
- Paje, S. E., García, M. A., Llopis, J., Saavedra, M. J., & Parada, C. (1995). *Phys. Stat. Sol. (a)*, 148, K45.
- Petrick, N. G., Taylor, D. P., & Orlando, T. M. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85, 6770.
- Petrik, N. G., Taylor, D. P., & Orlando, T. M. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85(9), 6770.
- Savoini, B., Ballesteros, C., Muñoz Santiuste, J. E., & González, R. (1998). *Phys. Rev. B* 57, 57, 13439.
- Stapper, G., Bernasconi, M., Nicoloso, N., & Parrinello, M. (1999). *Phys. Rev. B*, 59, 797.
- Torres, D. I., & Llopis, J. (2009). *Elsevier, Superlattices and Microstructures*, 45, 482.
- Torres, D. I., Llopis, J., Pérez, W., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1999). *J. of Luminescence*, 83-84, 481.

- Torres, D. I., Paje, S. E., Llopis, J., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1997). *J. of Luminescence*, 72-74, 724.
- Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1995). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 34(5-6), 395.
- Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1995). *Fourth Euro Ceramics*, 3, 421.
- Washman, E. D., Jiang, N., Frank, C. W., Mason, D. M., & Stevenson, D. A. (1990). *Appl. Phys. A*, 50, 545.
- Wright, D. A., Thorp, J. S., Aypar, A., & Buckley, H. P. (1973). *J. Mater. Sci.*, 8, 876.
- Zu, X. T., Zhu, S., Wang, L. M., & Ewing, R. C. (2007). *J. of Alloys Comp.*, 25, 429.



“Frío y calor, otoño o primavera, ¿dónde, dónde se encuentra la alegría?” (R. de Castro)

## ***Capítulo 6***

# ***Evolución de la Intensidad Luminiscente con la Temperatura***

### **6.1 Introducción**

Cuando un material luminiscente es irradiado con luz UV o visible se produce una excitación electrónica, y el regreso al equilibrio, también conocido como “recombinación”, puede involucrar procesos radiativos y no-radiativos. La intensidad de la fotoluminiscencia y su dependencia de los niveles de fotó-excitación y temperatura están directamente relacionadas con el proceso de recombinación dominante. Este proceso se puede describir apropiadamente utilizando el *Modelo de Coordenadas Configuracionales con Modificaciones Cuánticas*, descrito anteriormente (capítulo 3).

En este capítulo utilizaremos la fórmula de Mott (Mott, 1938), ecuación (3.6), para analizar la disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para cada una de las bandas que componen el espectro de emisión de las muestras monocristalinas antes y después de la termo-reducción. Utilizaremos los resultados obtenidos de la energía de activación térmica,  $E_Q$ , junto con los valores obtenidos del método de momentos para construir los diagramas de coordenadas configuracionales para los centros responsables de la fotoluminiscencia. Finalmente presentaremos un modelo que intenta explicar el mecanismo de la luminiscencia de los cristales antes del proceso de cocción, y los cambios surgidos en éste debido a la reducción.

## 6.2 Extinción Térmica en Muestras de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

### 6.2.1 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para CaSZ

Como se ha mencionado anteriormente, la serie CaSZ-Serie 1 se compone de cinco muestras monocristalinas las cuales se sometieron a un solo tratamiento reductor con distintos tiempos de cocción (ver Tabla 6.1).

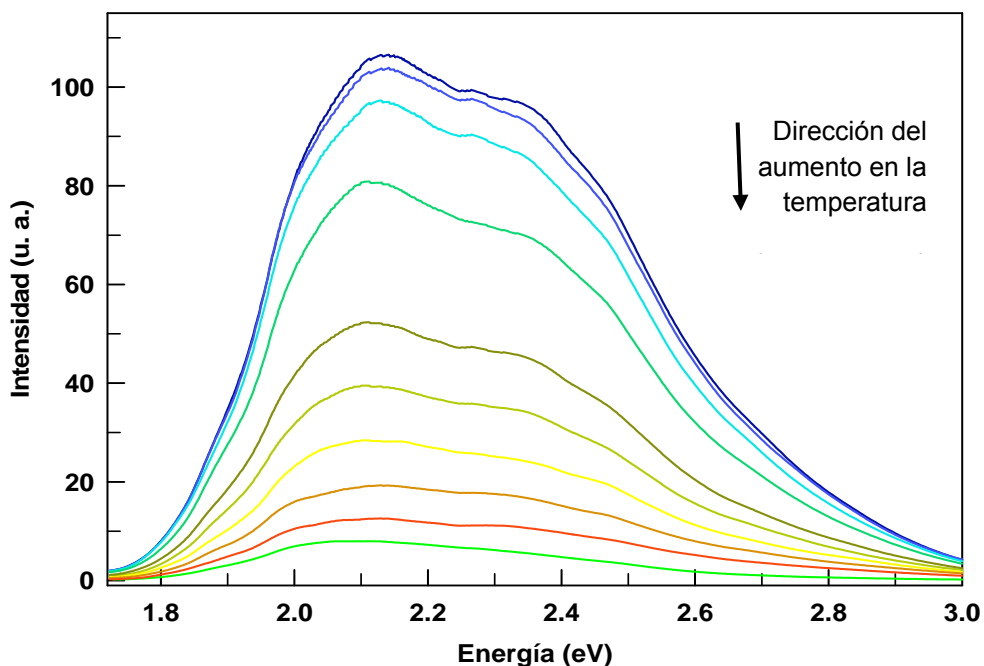
**Tabla 6.1 Tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1313\text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ) en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ .**

Muestra	Tratamiento Reductor
C1-1	0 minutos
C1-2	5 minutos
C1-3	10 minutos
C1-4	30 minutos
C1-5	100 minutos

**CaSZ-Serie 1**

Se observa una progresiva disminución en la intensidad del espectro de emisión con el aumento en la temperatura para el cristal sin reducir (C1-1), según muestra la Figura 6.1. Un comportamiento similar se observa en todas las muestras termo-reducidas.

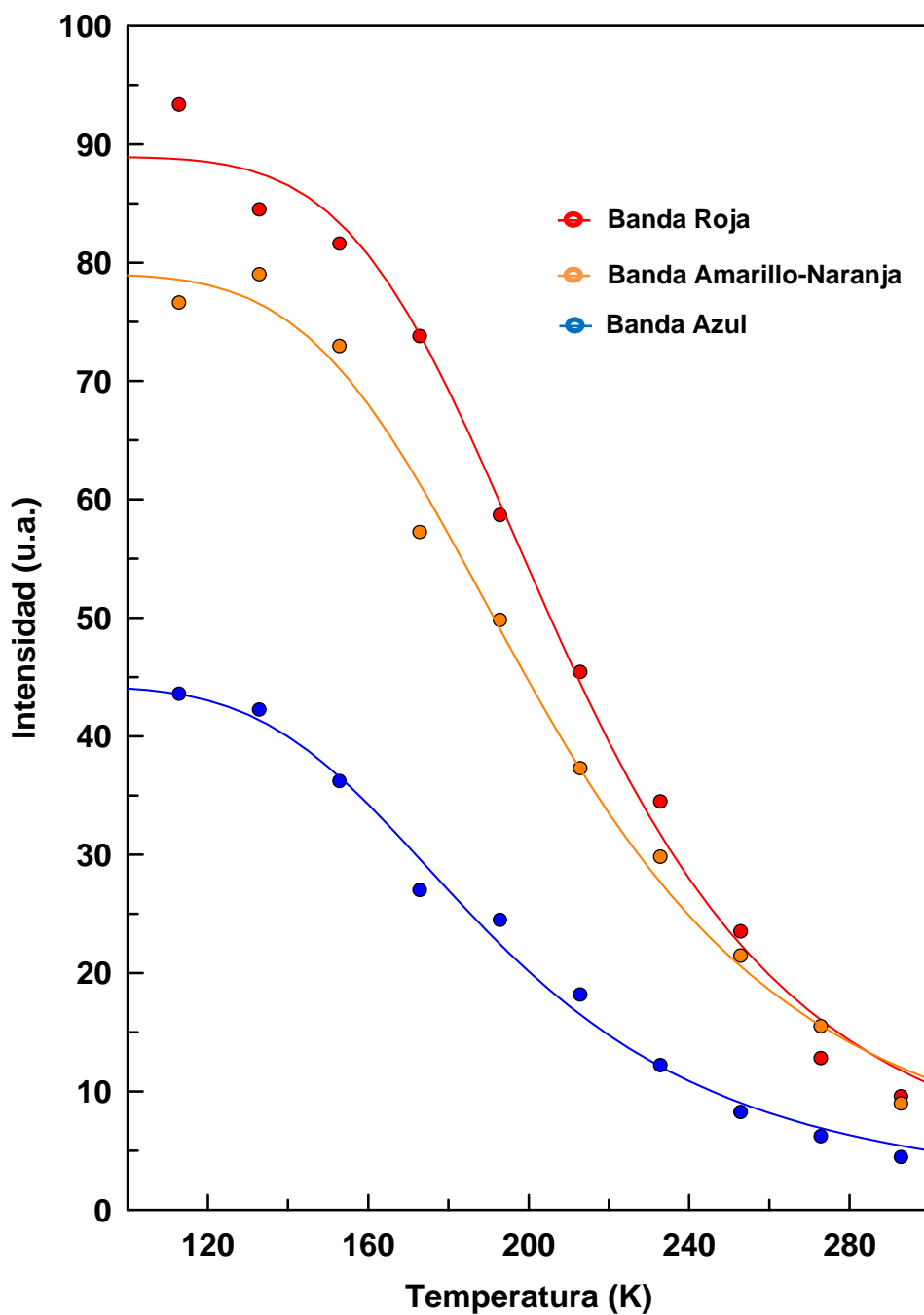
La ecuación de Mott (Mott, 1938) se ha utilizado para estudiar la disminución de la intensidad del espectro de la luminiscencia al aumentar la temperatura de la muestra; la disminución espectral se observa en las tres bandas en las que se descomponen los espectros de emisión para la serie CaSZ-Serie1. Los datos ajustados se muestran en las Figuras 6.2-6.6. El cálculo de  $\Delta T$  se obtuvo utilizando el criterio establecido por Kröger (Kröger, 1948), descrito en el capítulo 3

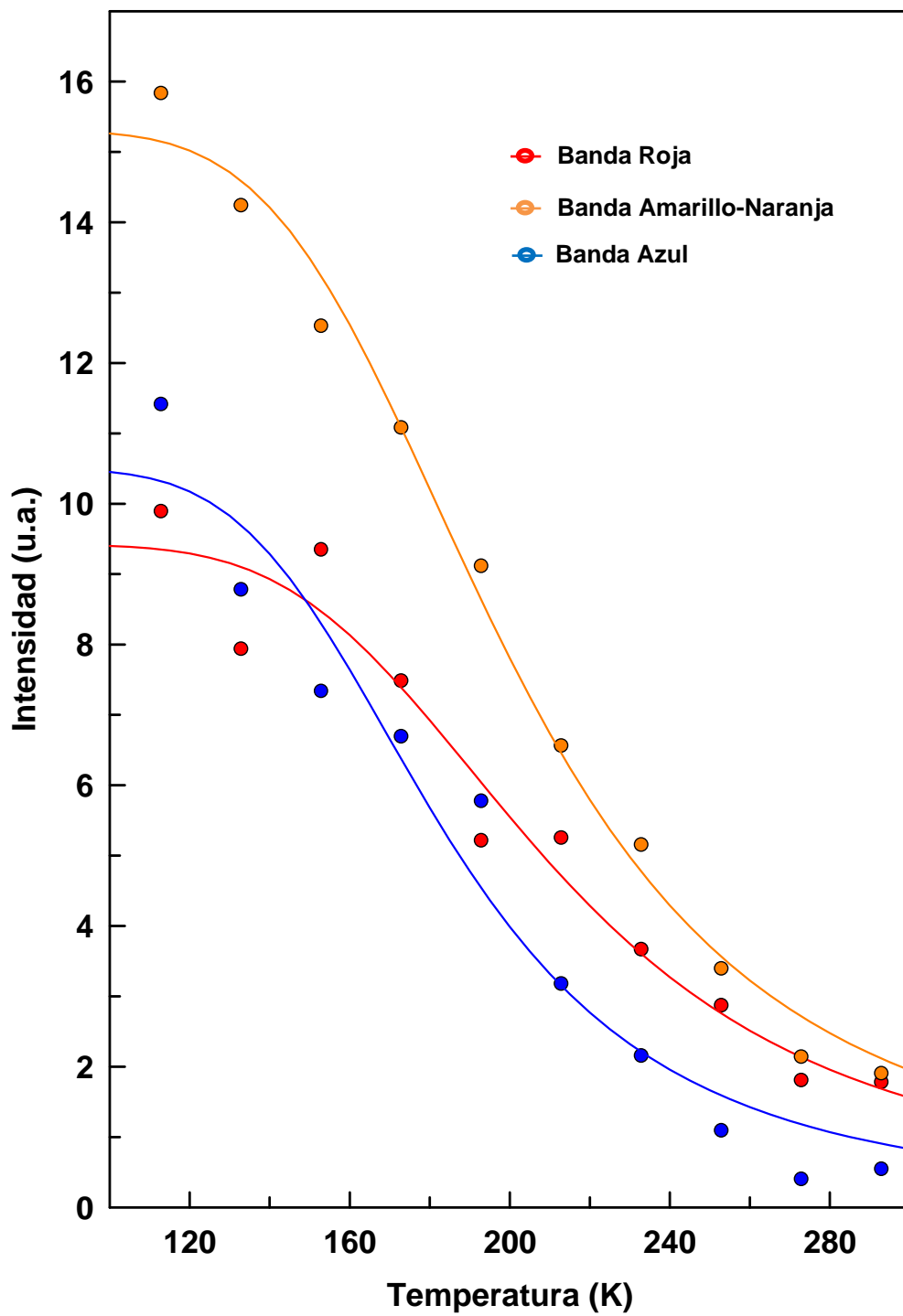


Los valores obtenidos de la energía de activación térmica para la muestra sin reducir son: 0,13 eV para la banda roja, 0,11 eV para la banda amarillo-naranja y 0,097 eV para la banda azul. Por otro lado, los valores del intervalo de extinción de la luminiscencia son: 150 K, 168 K, y 159 K para la banda roja, amarillo-naranja y azul respectivamente. Como podemos observar, el comportamiento de la intensidad luminiscente de cada banda con la disminución en la temperatura no es la misma sino diferente, confirmando que cada banda está íntimamente relacionada con defectos o centros distintos, según se ha demostrado con los resultados de la teoría de momentos en el capítulo anterior.

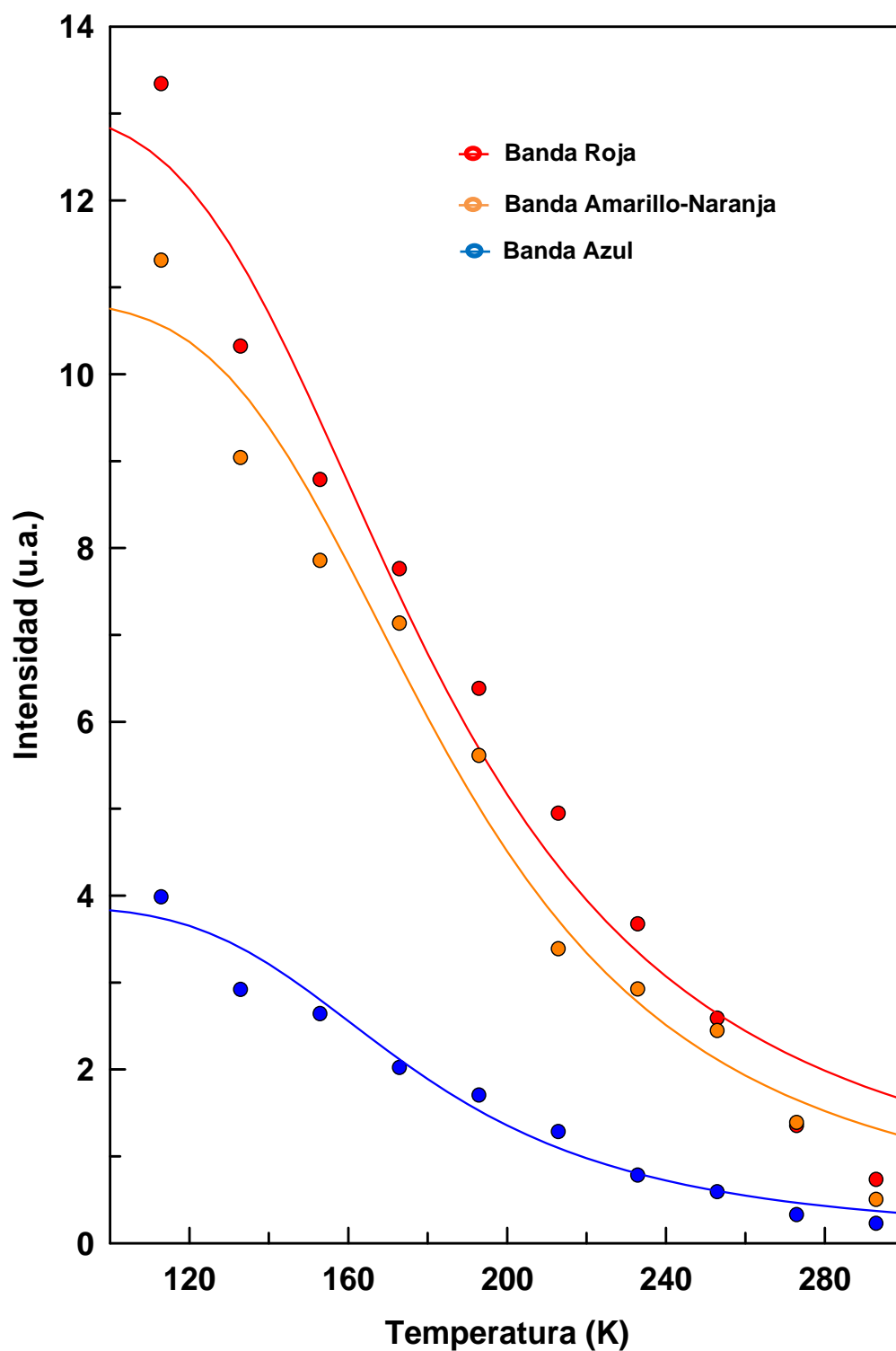
El análisis de los espectros de emisión para las muestras termo-reducidas se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento; se deconvolucionaron los espectros en tres bandas, se ajustaron los datos de la disminución de la luminiscencia de cada banda por separado con la ecuación de Mott (Mott, 1938) y finalmente se obtuvo el intervalo de extinción de la temperatura siguiendo el criterio de Kröger (Kröger, 1948). Los parámetros resultantes para la energía de

activación térmica,  $E_Q$ , y el intervalo de extinción de la fotoluminiscencia,  $\Delta T$ , de toda la serie CaSZ-Serie 1 se presentan en la Tabla 6.2.

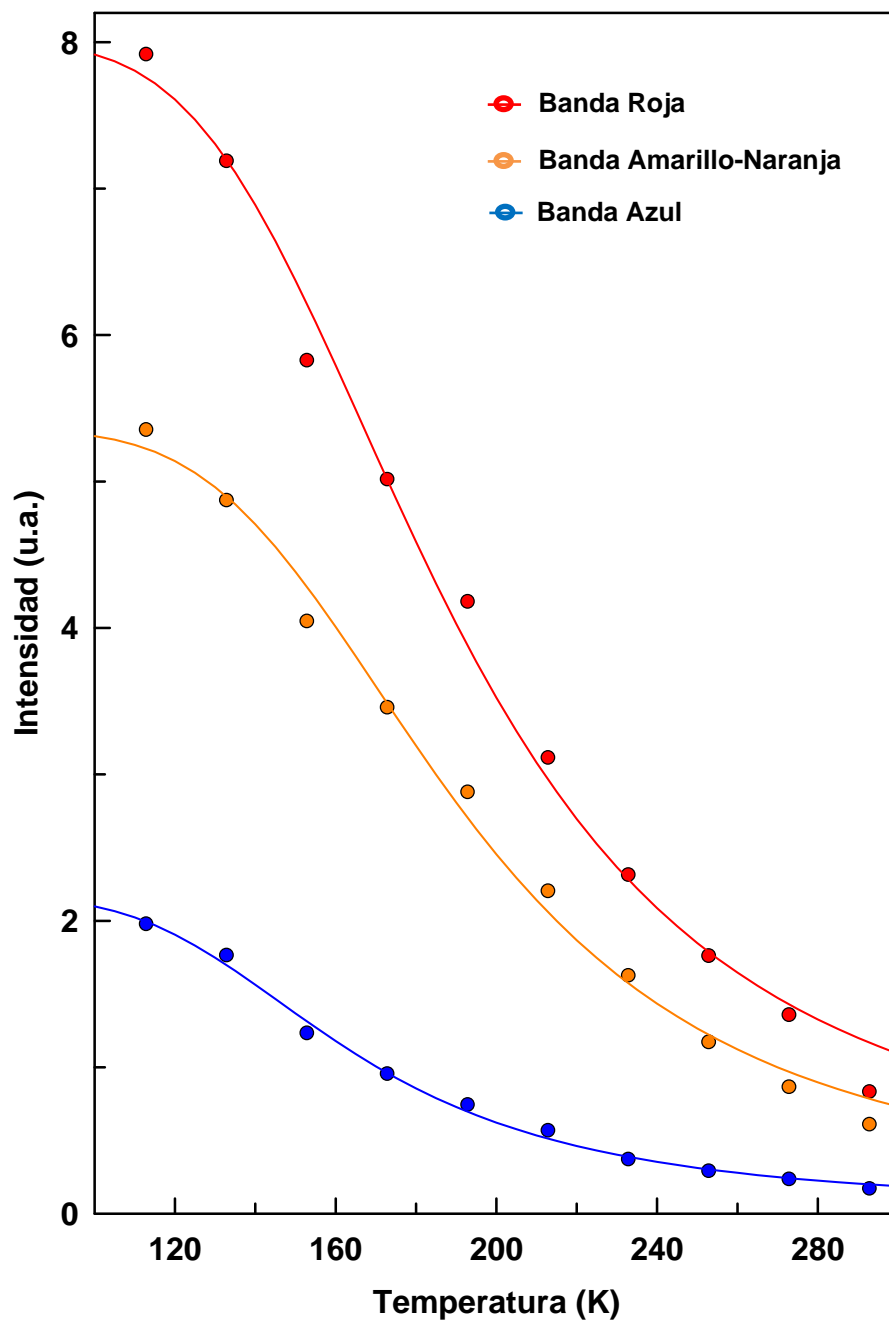


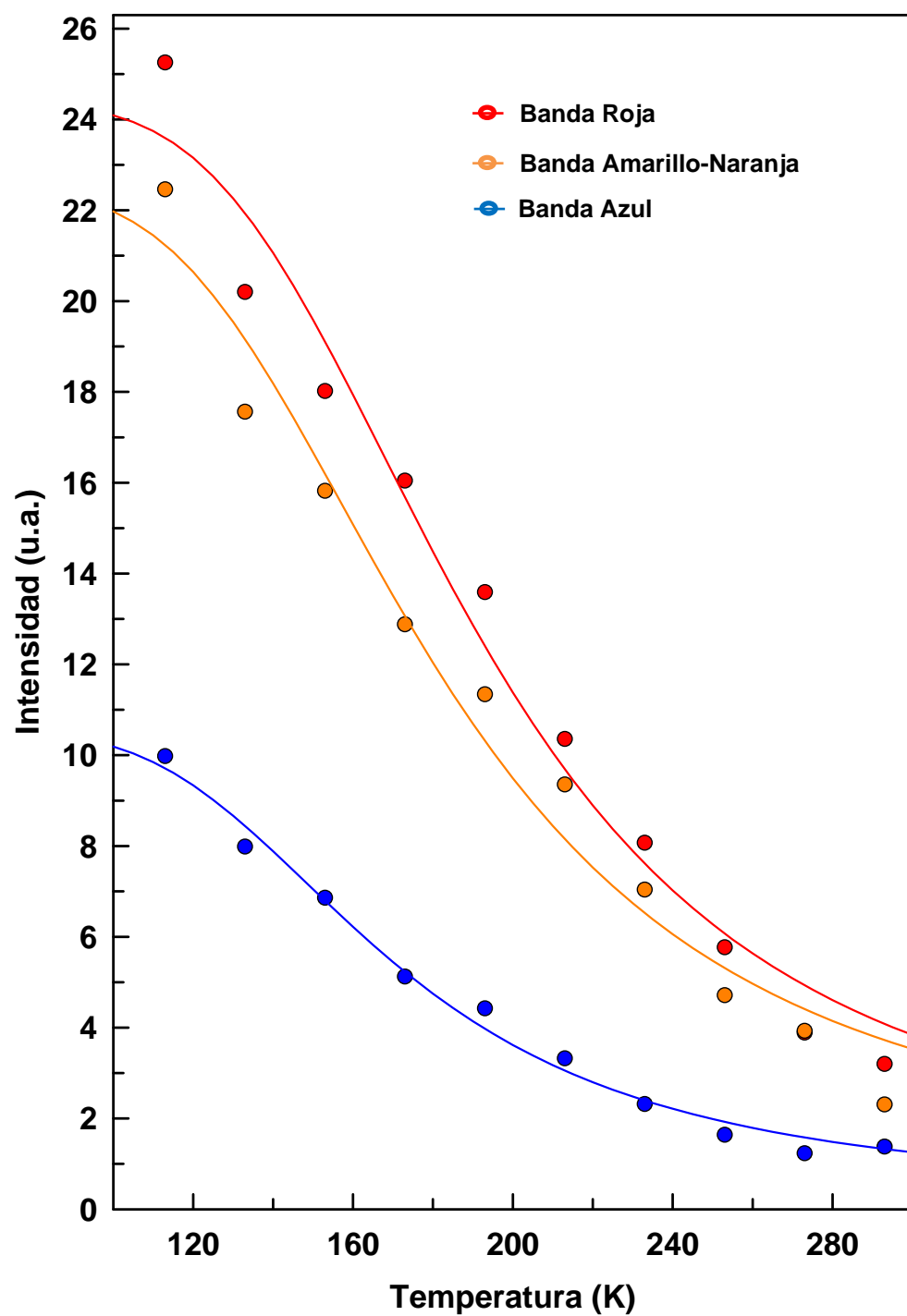






**Figura 6.4** Disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de la muestra C1-3 (10 minutos). La línea representa el ajuste a la ecuación (3.6).  $\lambda_{ex}=4,35$  eV (285 nm). CaSZ-Serie 1.





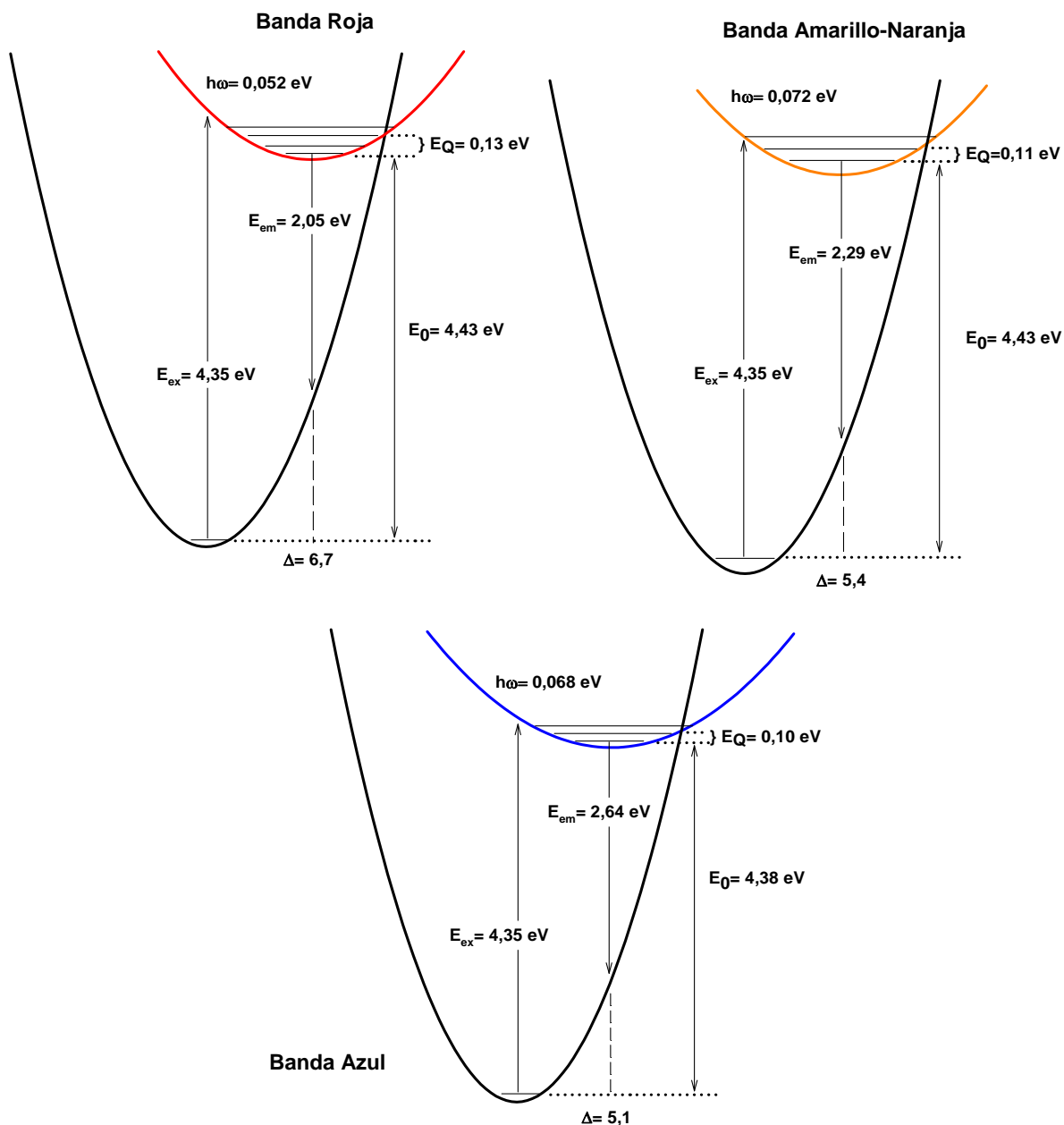
**Tabla 6.2 Evolución de la energía de activación y el intervalo de extinción térmica en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  bajo tratamientos reductores isotérmicos no-acumulativos a  $T=1313\text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ).**

Muestra	Tratamiento Reductor	Bandas (Espectro de EM)	Energía de Activación Térmica $E_a$	Intervalo de Extinción Térmica $\Delta T$
<b>C1-1</b> $\lambda_{\text{ex}}=285\text{ nm}$	0 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,13 eV 0,11 eV 0,097 eV	150 K 168 K 159 K
<b>C1-2</b> $\lambda_{\text{ex}}=285\text{ nm}$	5 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,10 eV 0,10 eV 0,10 eV	188 K 190 K 139 K
<b>C1-3</b> $\lambda_{\text{ex}}=285\text{ nm}$	10 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,078 eV 0,089 eV 0,088 eV	184 K 168 K 150 K
<b>C1-4</b> $\lambda_{\text{ex}}=290\text{ nm}$	30 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,083 eV 0,087 eV 0,075 eV	180 K 182 K 156 K
<b>C1-5</b> $\lambda_{\text{ex}}=285\text{ nm}$	100 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,079 eV 0,071 eV 0,069 eV	208 K 210 K 180 K

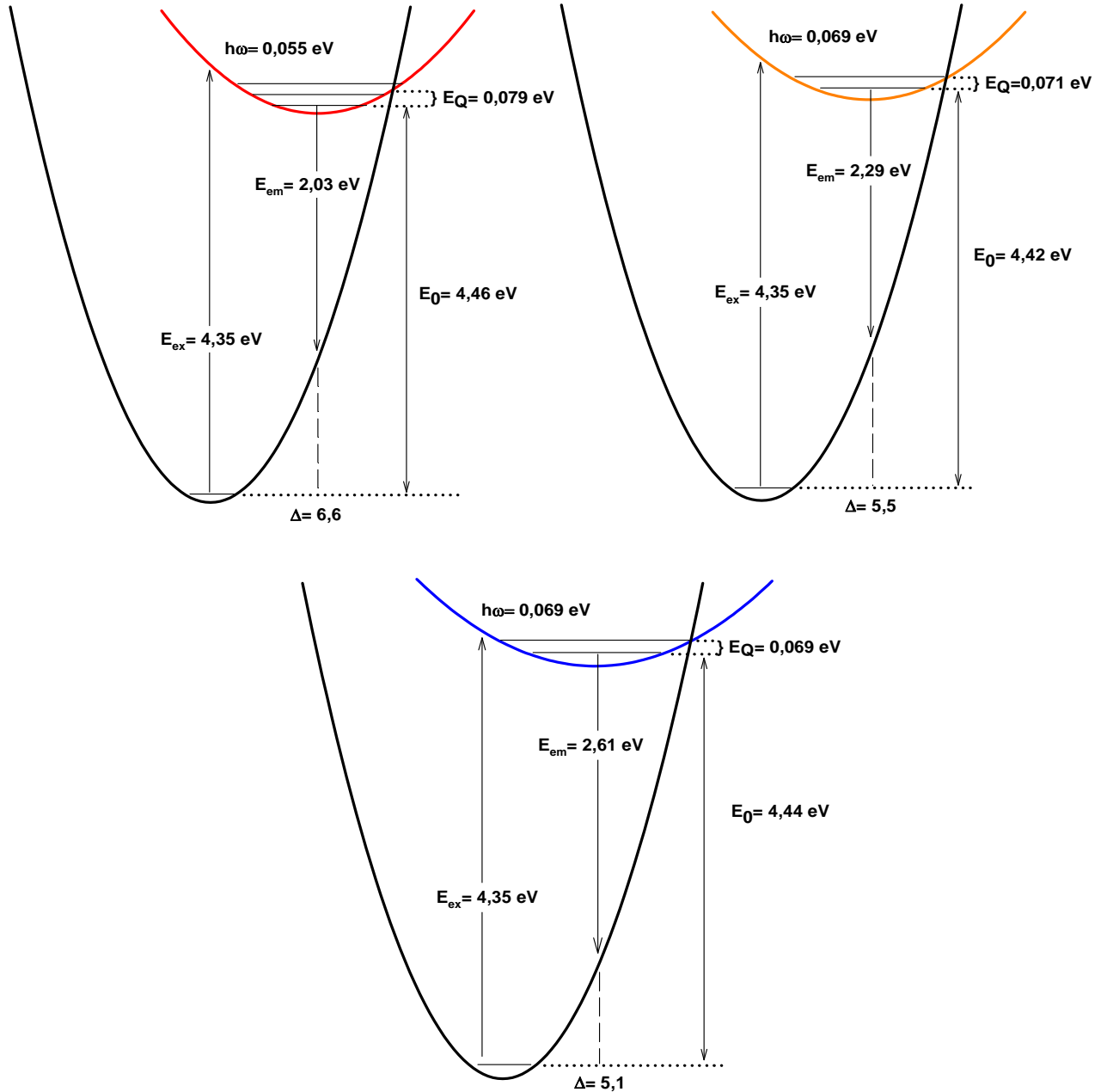
#### CaSZ-Serie 1

Observamos una cierta fluctuación en los valores obtenidos para la energía de activación térmica,  $E_a$ ; sin embargo, en términos generales podemos establecer que tiende a disminuir con el tratamiento termo-reductor para todas las bandas que componen el espectro de emisión. Por otro lado, observamos que el intervalo de extinción térmica,  $\Delta T$ , tiende a aumentar. Esto posiblemente se deba a cambios en el entorno cristalino del defecto y/o centro luminiscente debido a la reducción y la consecuente generación de vacantes de oxígeno. Estos resultados son conformes con el comportamiento de la frecuencia promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , los cuales variaban con la reducción del cristal.

Los resultados de los ajustes (Mott, 1938) (Tabla 6.1) junto con los valores obtenidos del método de momentos se han utilizado para construir los diagramas de coordenadas configuracionales para los centros luminiscentes.



En la Figura 6.7 se muestra un diagrama de curvas configuracionales representando el estado fundamental y el estado excitado de la muestra de referencia, C1-1.



**Figura 6.8** Diagrama de Coordenadas Configuracionales para cada uno de los centros responsables de cada una de las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de la muestra reducida C1-5 (100 minutos).  $\lambda_{exc} = 4,35 \text{ eV}$  (285 nm). CaSZ-Serie-1

La longitud del largo recto de la parábola es proporcional a la semianchura de las bandas en las que se ha descompuesto el espectro de emisión, mientras que el vértice de la parábola representa el estado excitado el cual se ha obtenido utilizando las ecuaciones desarrolladas por Kelly (Kelly, 1979) y presentadas en el capítulo 3.

La Figura 6.8 muestra el diagrama de Curvas Configuracionales para la muestra C1-7 (sometido a 100 minutos de tratamiento termo-reductor).

Es importante resaltar que es la primera vez que se logra construir un diagrama completo de Coordenadas Configuracionales para los centros en los cristales de CaSZ sin reducir y por primera vez para un cristal termo-reducido.

### 6.3 Extinción Térmica en Muestras de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

#### 6.3.1 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para YSZ

La serie YSZ-Serie 1 se compone de cuatro muestras monocristalinas las cuales se sometieron a un solo tratamiento reductor con distintos tiempos de cocción, ver Tabla 6.3.

**Tabla 6.3 Tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1313\text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ) en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .**

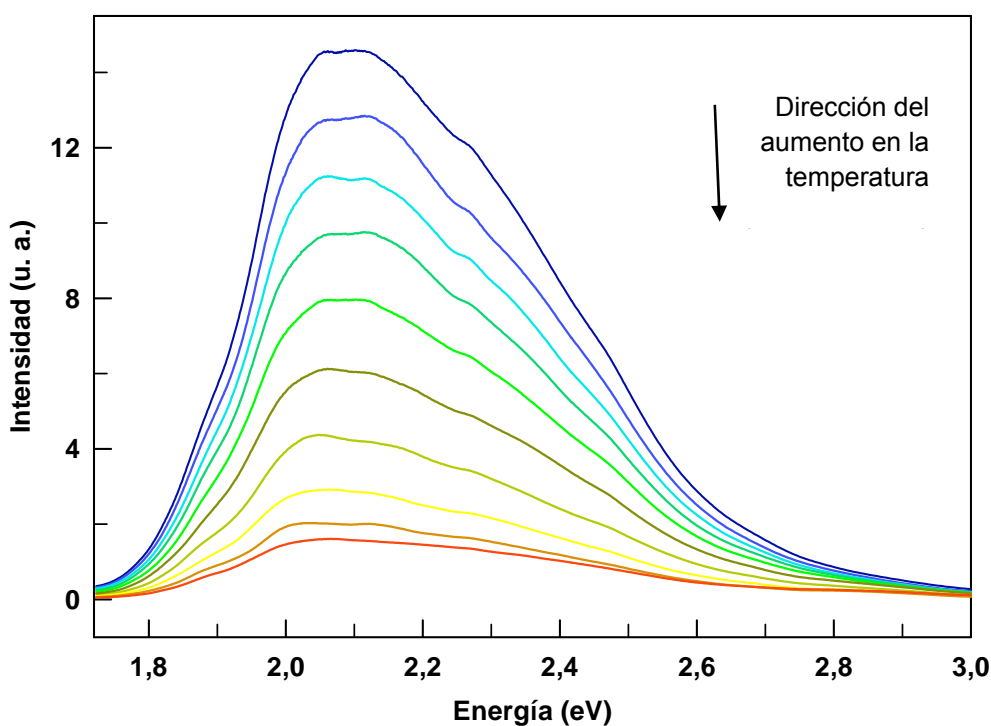
Muestra	Tratamiento Reductor
Y1-1	0 minutos
Y1-2	5 minutos
Y1-3	10 minutos
Y1-4	100 minutos

**YSZ-Serie 1**

Similar a lo que ocurre con CaSZ-Serie 1, se observa una progresiva disminución en la intensidad del espectro de emisión al aumentar la temperatura

para la muestra cristalina sin reducir así como en el resto de muestras termo-reducidas.

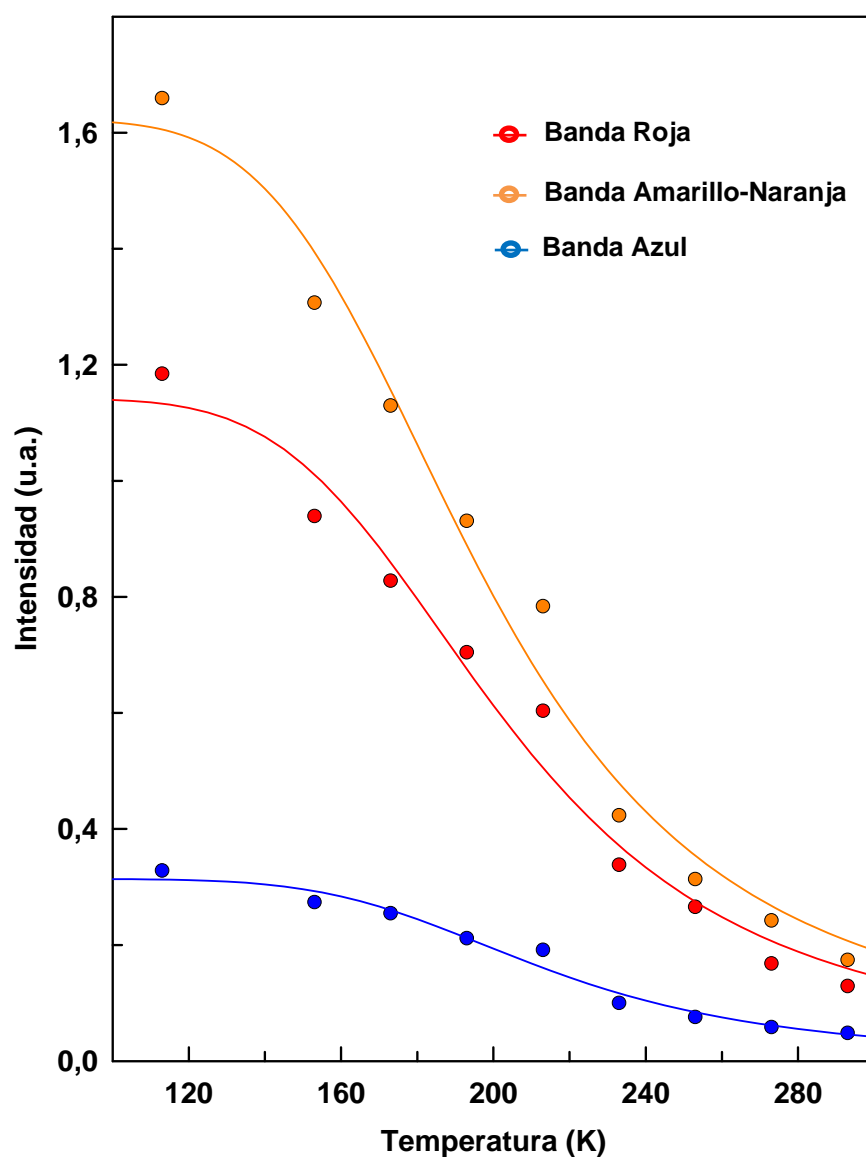
La ecuación de Mott (Mott, 1938) se ha utilizado para estudiar la disminución de la intensidad de la luminiscencia con el aumento de la temperatura para los tres centros asociados a las tres bandas en las que se descomponen los espectros de emisión para la serie YSZ-Serie1. Los datos ajustados se muestran en las Figuras 6.10-6.13. Como se mencionó anteriormente, el cálculo de  $\Delta T$  se obtuvo utilizando el criterio establecido por Kröger (Kröger, 1948), descrito en el capítulo 3.



Los valores obtenidos de la energía de activación térmica para la muestra sin reducir son: 0,11 eV para la banda roja, 0,10 eV para la banda amarillo-naranja y 0,12 eV para la banda azul. Por otro lado, los valores del intervalo de extinción de la luminiscencia son: 164 K, 167 K, y 153 K para la banda roja,



amarillo-naranja y azul respectivamente. Como podemos observar, el comportamiento de la intensidad luminiscente de cada banda con la disminución en la temperatura no es la misma sino diferente, confirmando que cada banda está íntimamente relacionada con defectos o centros distintos, según se ha demostrado con los resultados de la teoría de momentos en el capítulo anterior.



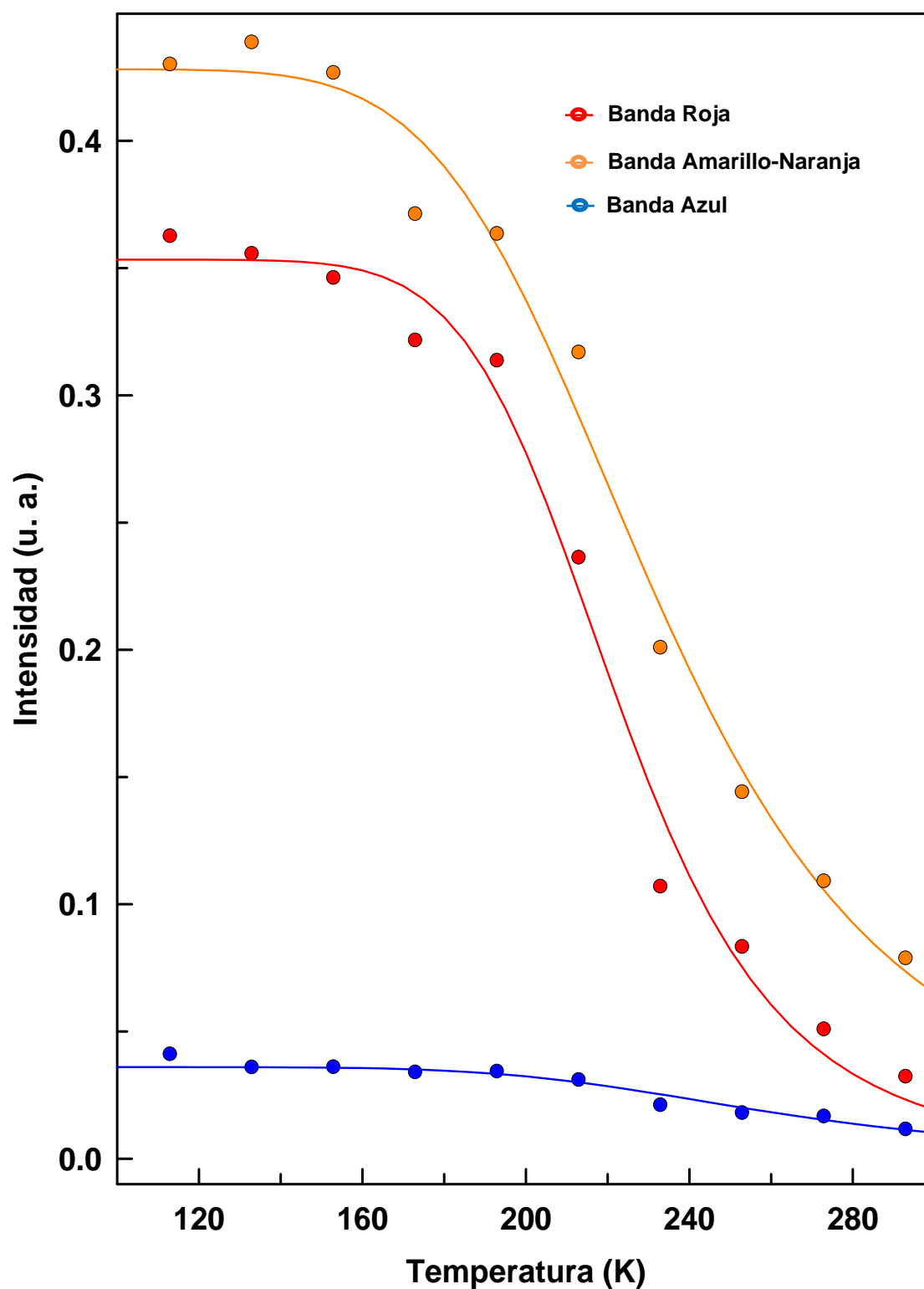
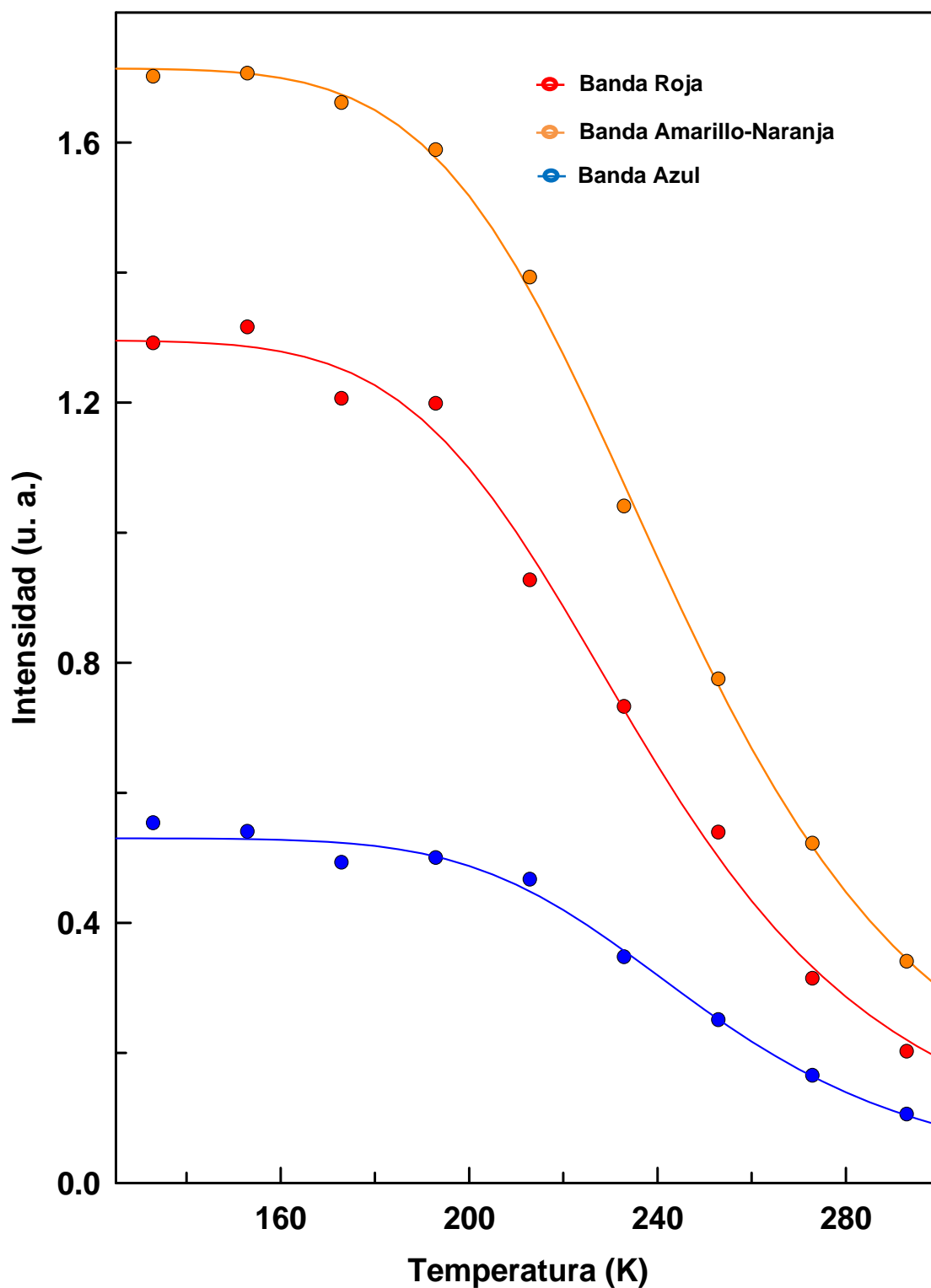
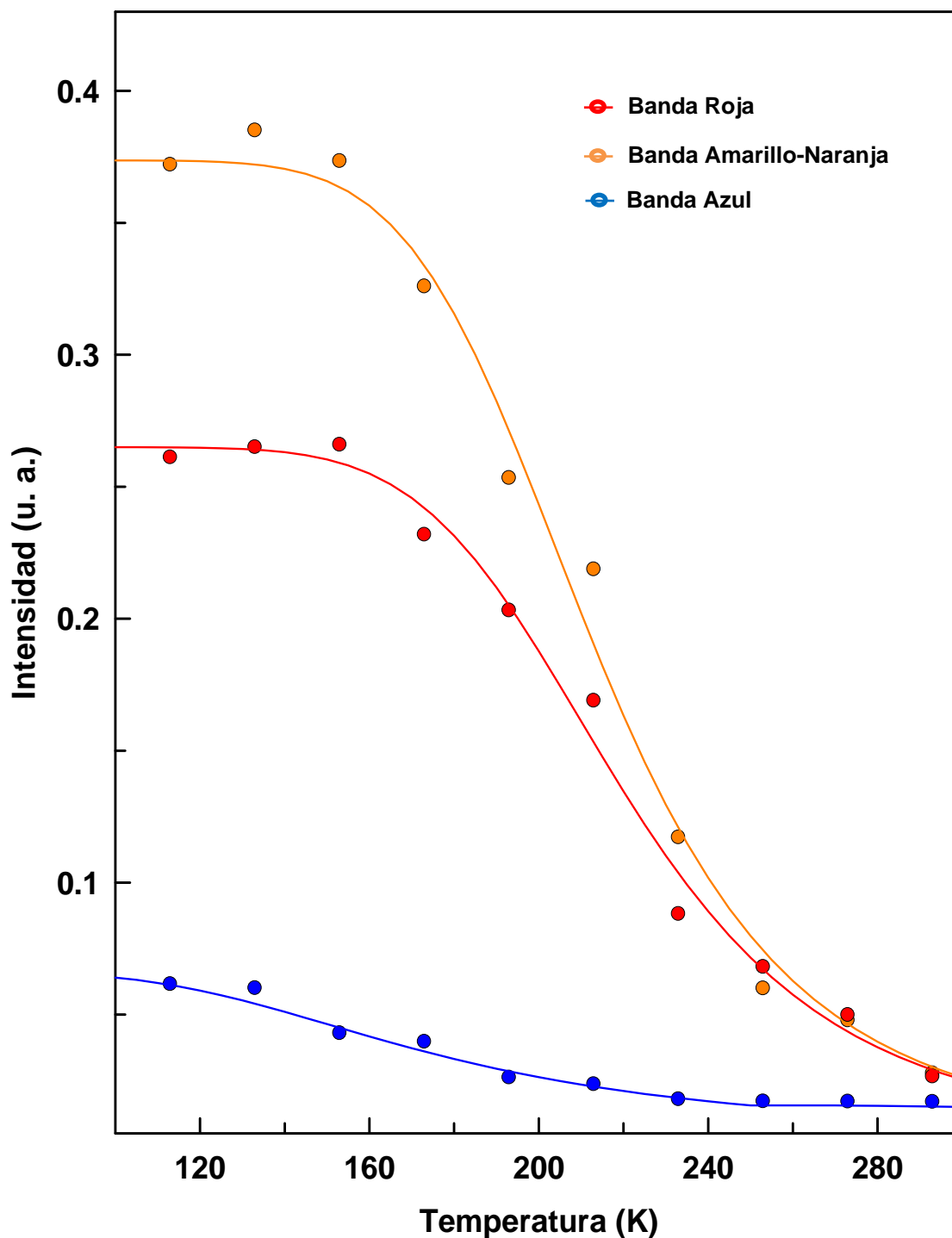


Figura 6.11 Disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de la muestra Y1-2 (5 minutos). La línea representa el ajuste a la ecuación (3.6).  $\lambda_{\text{ex}}=4,01$  eV (309 nm). YSZ-Serie 1.



**Figura 6.12** Disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de la muestra Y1-3 (10 minutos). La línea representa el ajuste a la ecuación (3.6).  $\lambda_{ex}=3,97$  eV (312 nm). YSZ-Serie 1.



**Figura 6.13** Disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de la muestra Y1-4 (100 minutos). La línea representa el ajuste a la ecuación (3.6).  $\lambda_{ex}=4,08$  eV (304 nm). YSZ-Serie 1.

El análisis de los espectros de emisión para las muestras termo-reducidas se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento; se deconvolucionaron los espectros en tres bandas, se ajustaron los datos de la disminución de la luminiscencia de cada banda por separado con la ecuación de Mott (Mott, 1938) y finalmente se obtuvo el intervalo de extinción de la temperatura siguiendo el criterio de Kröger (Kröger, 1948).

Los parámetros resultantes para la energía de activación térmica,  $E_Q$ , y el intervalo de extinción de la fotoluminiscencia,  $\Delta T$ , de toda la serie YSZ-Serie 1 se presentan en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4 Evolución de la energía de activación y el intervalo de extinción térmica en muestras de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  bajo tratamientos reductores isotérmicos no-acumulativos a  $T=1313$  K ( $1040^\circ\text{C}$ ). YSZ-Serie 1**

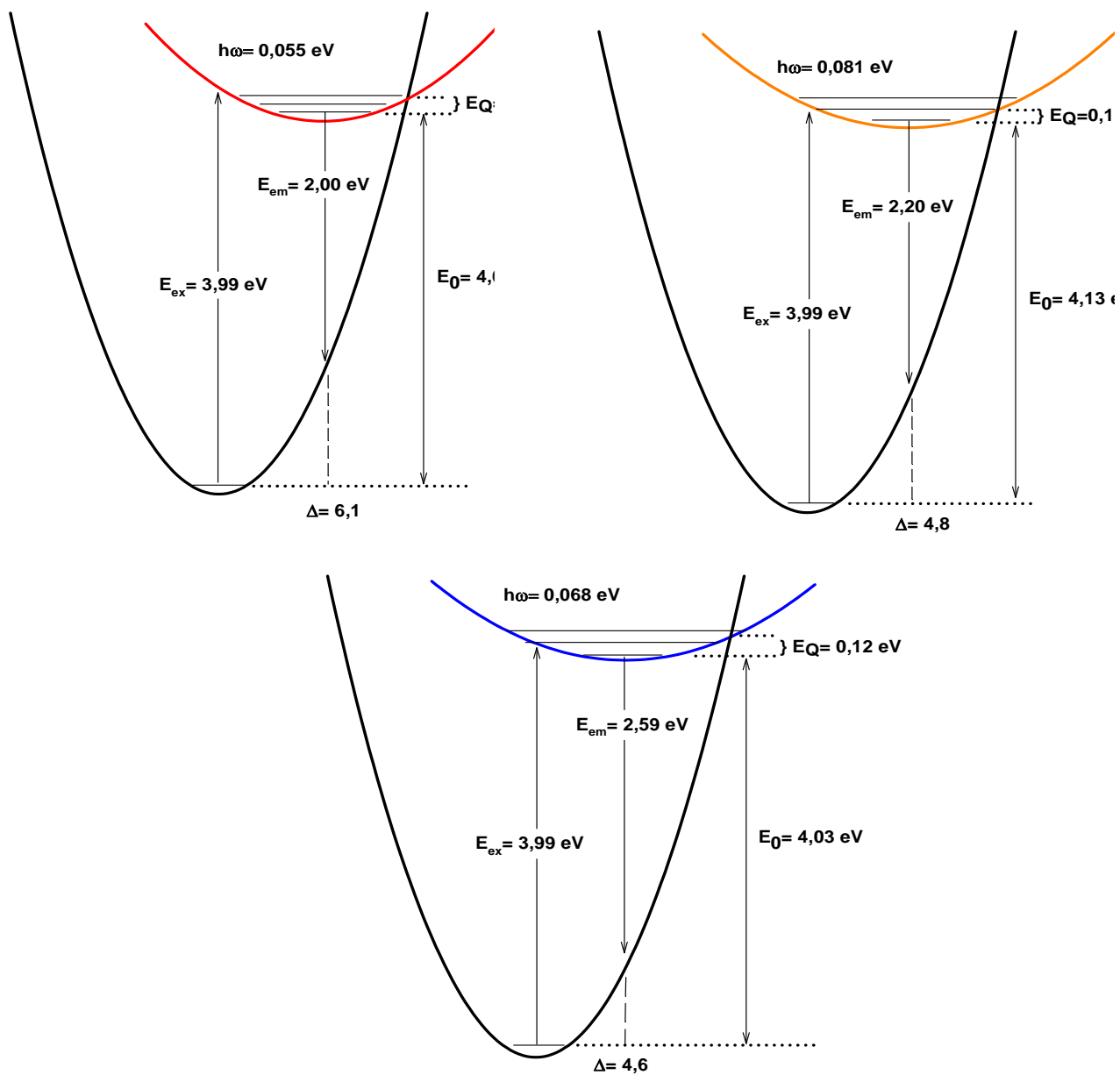
Muestra	Tratamiento Reductor	Bandas (Espectro de EM)	Energía de Activación Térmica $E_Q$	Intervalo de Extinción Térmica $\Delta T$
<b>Y1-1</b> $\lambda_{ex}=310$ nm	0 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,11 eV 0,10 eV 0,12 eV	164 K 167 K 153 K
<b>Y1-2</b> $\lambda_{ex}=309$ nm	5 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,21 eV 0,16 eV 0,16 eV	94 K 140 K 156 K
<b>Y1-3</b> $\lambda_{ex}=312$ nm	10 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,18 eV 0,19 eV 0,21 eV	132 K 136 K 121 K
<b>Y1-4</b> $\lambda_{ex}=304$ nm	100 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,17 eV 0,16 eV 0,17 eV	124 K 113 K 202 K

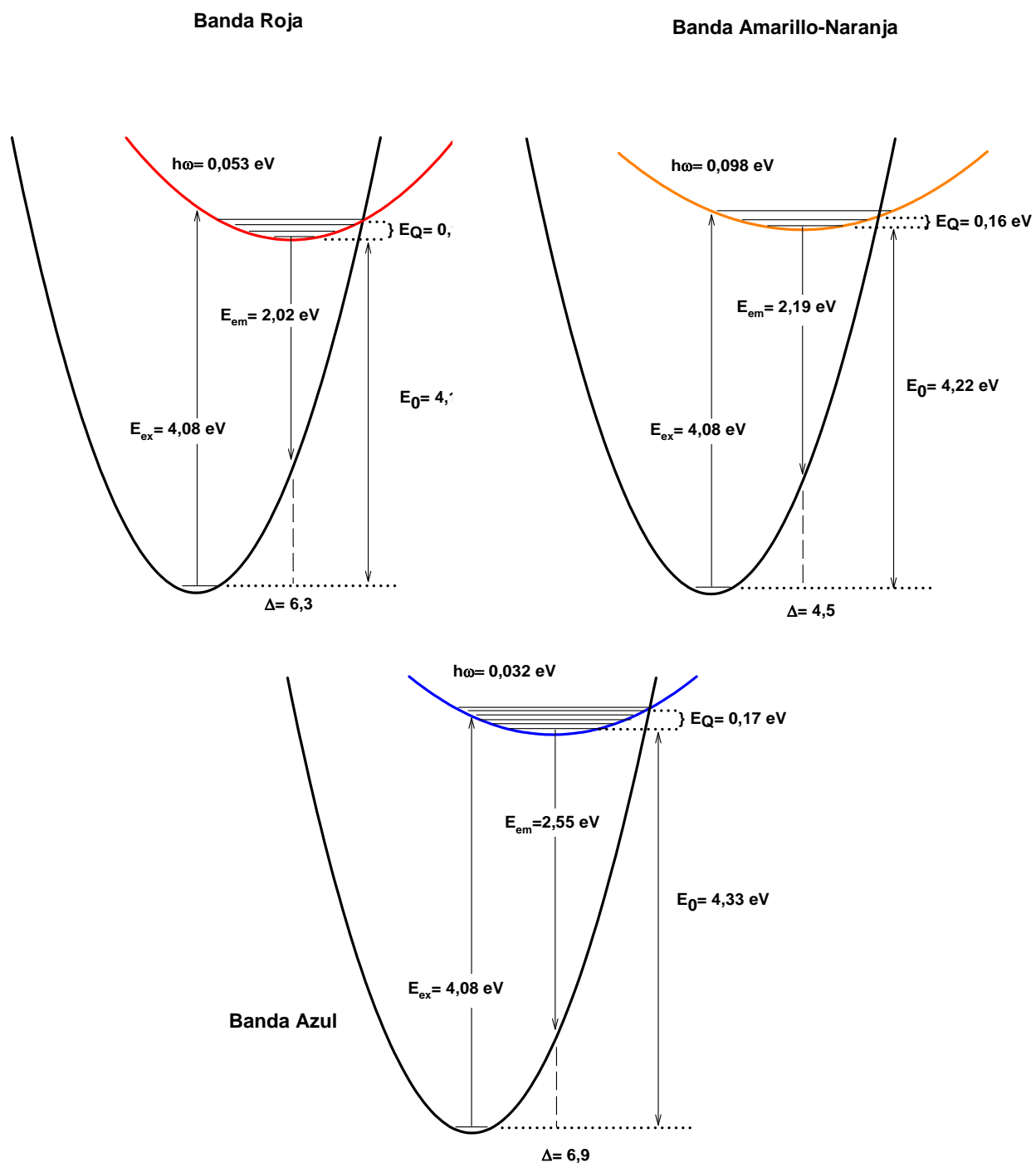
Los valores obtenidos para la banda amarillo-naranja de la muestra de YSZ sin reducir (Y1-1) son similares a los publicados por el grupo de Llopis et al. (Paje & Llopis, 1993) (Paje & Llopis, 1994). Por otro lado, el valor de la energía de activación térmica,  $E_Q$ , de la banda azul es igual a la obtenida por el grupo de Petrick et al. (Petrick & Taylor, 1999); sin embargo, sus valores para las bandas roja y amarillo-naranja difieren significativamente (0,45 eV y 0,79 eV

respectivamente). Esto podría deberse a que el intervalo de temperatura utilizado por Petrick et al. (Petrik & Taylor, 1999) se extiende hasta los 600 K, mientras que en este trabajo alcanzamos solo los 293 K.

A diferencia de CaSZ-Serie 1, la energía de activación térmica,  $E_Q$ , de las muestras de YSZ-Serie 1 aumenta con el tratamiento termo-reductor para todas las bandas que componen el espectro de emisión. Por otro lado, el intervalo de extinción térmica,  $\Delta T$ , de las bandas roja y amarillo-naranja disminuye, sin embargo para la banda azul se aprecia un aumento, similar a lo que ocurre en las muestras de CaSZ. Esto posiblemente se deba a cambios en el entorno cristalino del defecto y/o centro luminiscente debido a la reducción y la consecuente generación de vacantes de oxígeno. Estos resultados son consecuentes con el comportamiento de la frecuencia promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , los cuales variaban con la reducción del cristal.

En la Figura 6.14 se muestra un diagrama de curvas configuracionales representando el estado fundamental y el estado excitado de la muestra de referencia, Y1-1. La longitud del largo recto de la parábola es proporcional a la semianchura de las bandas en las que se ha descompuesto el espectro de emisión, mientras que el vértice de la parábola representa el estado excitado el cual se ha obtenido utilizando las ecuaciones desarrolladas por Kelly (Kelly, 1979) y presentadas en el capítulo 3.







Es importante resaltar que es la primera vez que se logra construir un diagrama completo de Coordenadas Configuracionales para los centros en cristales de YSZ sin reducir y por primera vez para un cristal termo-reducido.

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, la serie YSZ-Serie 2 se compone de tres muestras monocristalinas las cuales se sometieron a un solo tratamiento reductor con distintos tiempos de cocción, ver Tabla 6.5.

**Tabla 6.5 Tratamientos reductores isotérmicos a  $T=1363$  K ( $1090^{\circ}\text{C}$ ) en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .**

Muestra	Tratamiento Reductor
Y2-1	0 minutos
Y2-2	10 minutos
Y2-3	215 minutos

**YSZ-Serie 2**

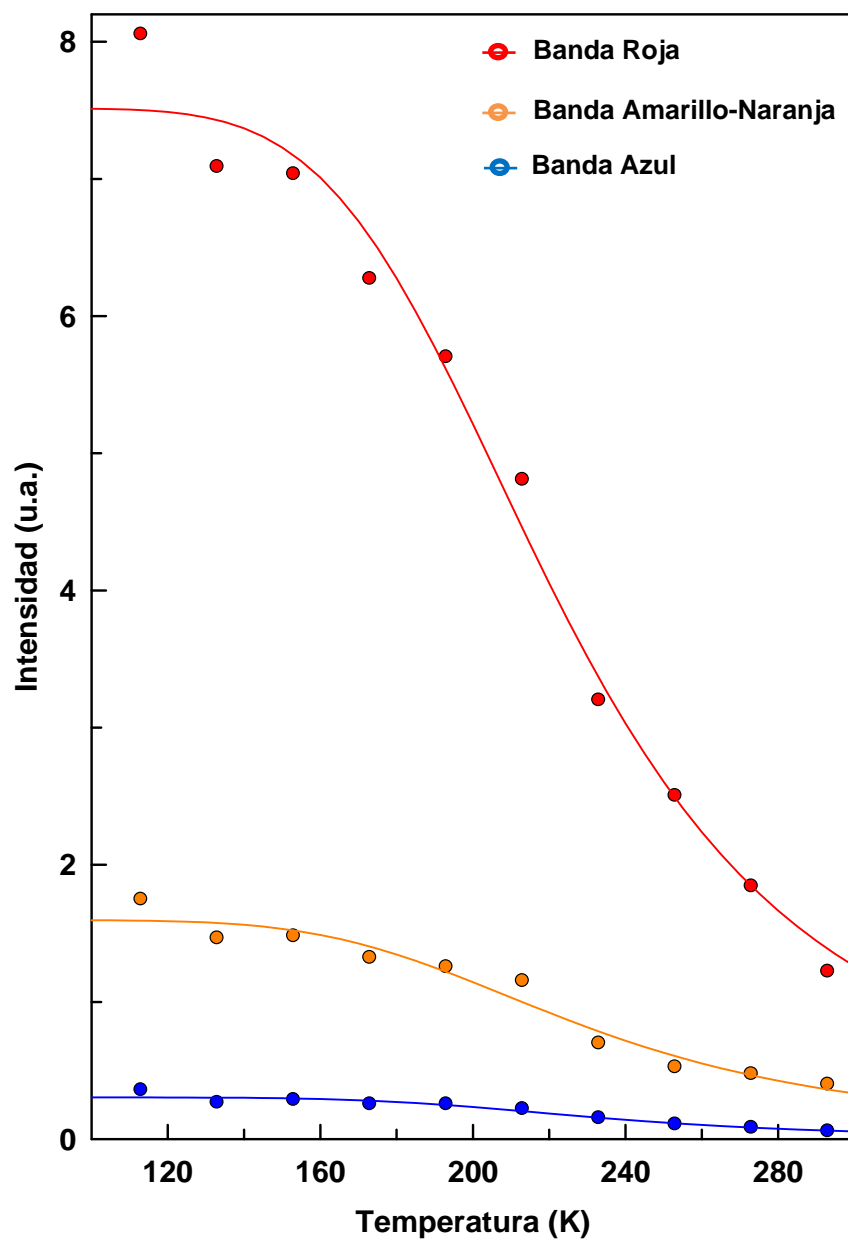
De forma similar al análisis realizado en CaSZ-Serie 1 y YSZ-Serie 1, la ecuación de Mott (Mott, 1938) (3.6), se ha utilizado para estudiar la disminución de la luminiscencia con la temperatura de cada una de las tres bandas que componen el espectro de emisión de la muestra Y2-2 (10 minutos), ver Figura 6.16. Los parámetros resultantes para la energía de activación térmica,  $E_Q$ , junto con el intervalo de extinción de la fotoluminiscencia,  $\Delta T$ , se presentan en la Tabla 6.6. Debido a la coloración tan pronunciada que ha adquirido la muestra Y2-3 (215 minutos) su espectro de emisión es difícil de observar, posiblemente debido a un efecto de auto-absorción. Por esta razón, sólo se han podido analizar las primeras dos muestras de esta serie.

**Tabla 6.6 Evolución de la energía de activación y el intervalo de extinción térmica en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  bajo tratamientos reductores isotérmicos no acumulativos a  $T=1363\text{ K}$  ( $1090^\circ\text{C}$ ).**

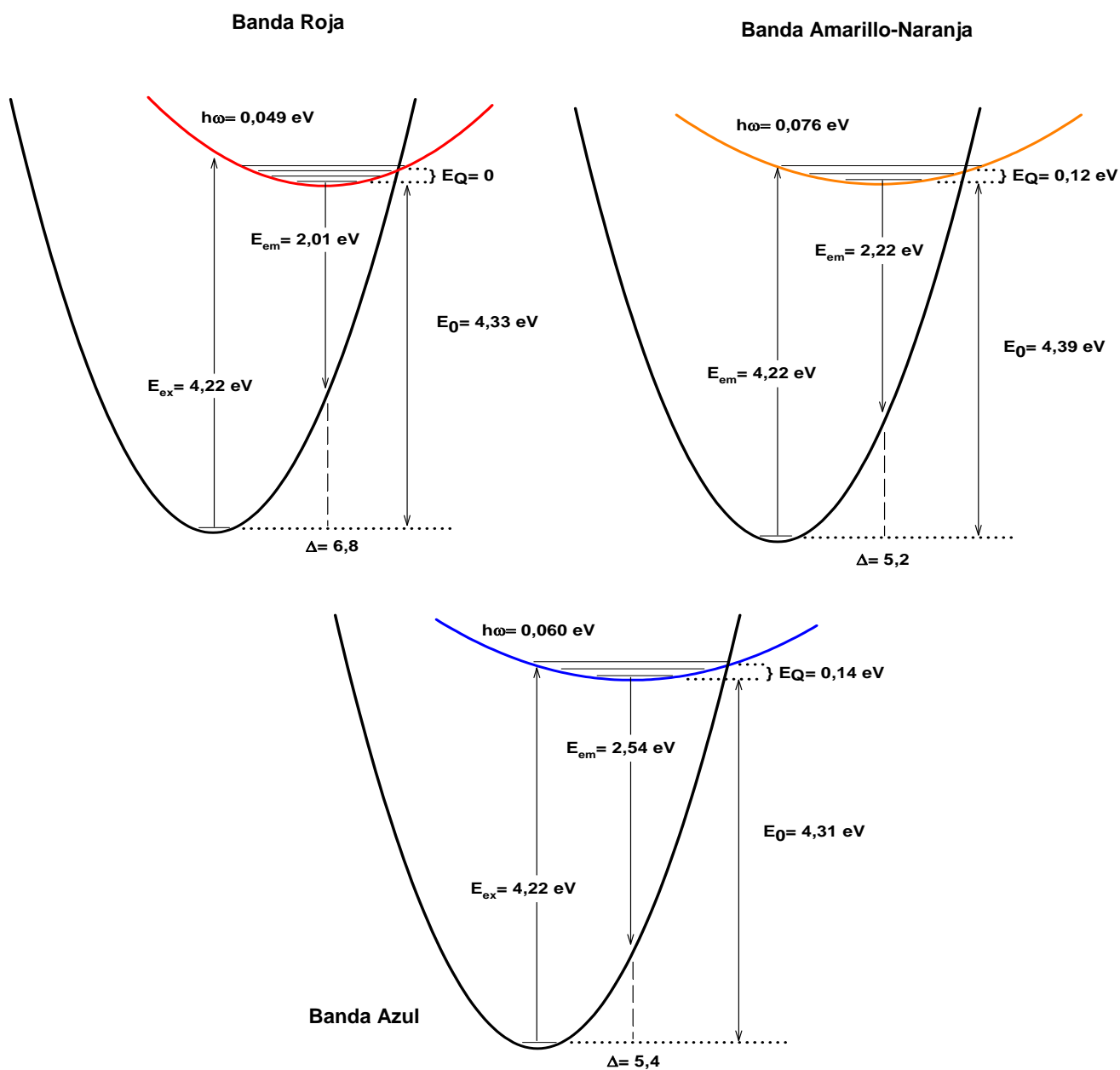
Muestra	Tratamiento Reductor	Bandas (Espectro de EM)	Energía de Activación Térmica $E_a$	Intervalo de Extinción Térmica $\Delta T$
<b>Y2-1</b> $\lambda_{\text{ex}}=310\text{ nm}$	0 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,11 eV 0,10 eV 0,12 eV	164 K 167 K 153 K
<b>Y2-2</b> $\lambda_{\text{ex}}=292\text{ nm}$	10 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	0,13 eV 0,12 eV 0,14 eV	168 K 188 K 166 K
<b>Y2-3</b>	215 minutos	Roja Amarillo-naranja Azul	- - -	- - -

#### YSZ-Serie 1

Similar a lo que ocurre en YSZ-Serie 1, la energía de activación térmica,  $E_a$ , de los monocristales de YSZ-Serie 2 aumenta con el tratamiento termo-reductor para todas las bandas que componen el espectro de emisión. Sin embargo, el intervalo de extinción térmica,  $\Delta T$ , aumenta, de forma similar a lo que ocurre en las muestras de CaSZ. Como hemos mencionado anteriormente, esto posiblemente se deba a cambios en el entorno cristalino del defecto y/o centro luminiscente debido a la reducción y la consecuente generación de vacantes de oxígeno.



La Figura 6.17 muestra el diagrama de Curvas Configuracionales para la muestra Y2-2 (sometida a 10 minutos de tratamiento termo-reductor).



### 6.3.2 Tratamientos de Reducción Isócronos No-acumulativos para YSZ

La serie YSZ-Serie 3 se compone de cinco muestras monocristalinas que se sometieron a un solo tratamiento reductor de cinco (5) minutos con distintas temperaturas, ver Tabla 6.7.

**Tabla 6.7 Tratamientos reductores isócronos con  $t = 5$  minutos en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .**

Tiempo	Muestra	Temperatura
Sin tratar	Y3-1	-
5 minutos	Y3-2	1183 K (910°C)
	Y3-3	1313 K (1040°C)
	Y3-4	1363 K (1090°C)
	Y3-5	1413 K (1140°C)

YSZ-Serie 3

La ecuación de Mott (Mott, 1938) (3.6), se ha utilizado para estudiar la disminución de la intensidad de la luminiscencia con el aumento de la temperatura para los tres centros asociados a las tres bandas que componen el espectro de emisión para las muestras de YSZ-Serie 3. Los parámetros resultantes para la energía de extinción térmica,  $E_Q$ , junto con el intervalo de extinción de la fotoluminiscencia,  $\Delta T$ , se presentan en la Tabla 6.8.

De manera similar a lo que ocurre en las series de YSZ anteriores, la energía de extinción térmica,  $E_Q$ , de los monocristales de YSZ-Serie 3 aumenta con el tratamiento termo-reductor para todas las bandas que componen el espectro de emisión. Sin embargo, el intervalo de extinción térmica,  $\Delta T$ , oscila con los tratamientos térmicos y no se puede establecer una tendencia clara y definitiva.

Esto posiblemente se deba a cambios en el entorno cristalino del defecto y/o centro luminiscente debido a la reducción y la consecuente generación de vacantes de oxígeno. Estos resultados están de acuerdo con el comportamiento

de la frecuencia promedio de fonón,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , los cuales variaban con la reducción del cristal.

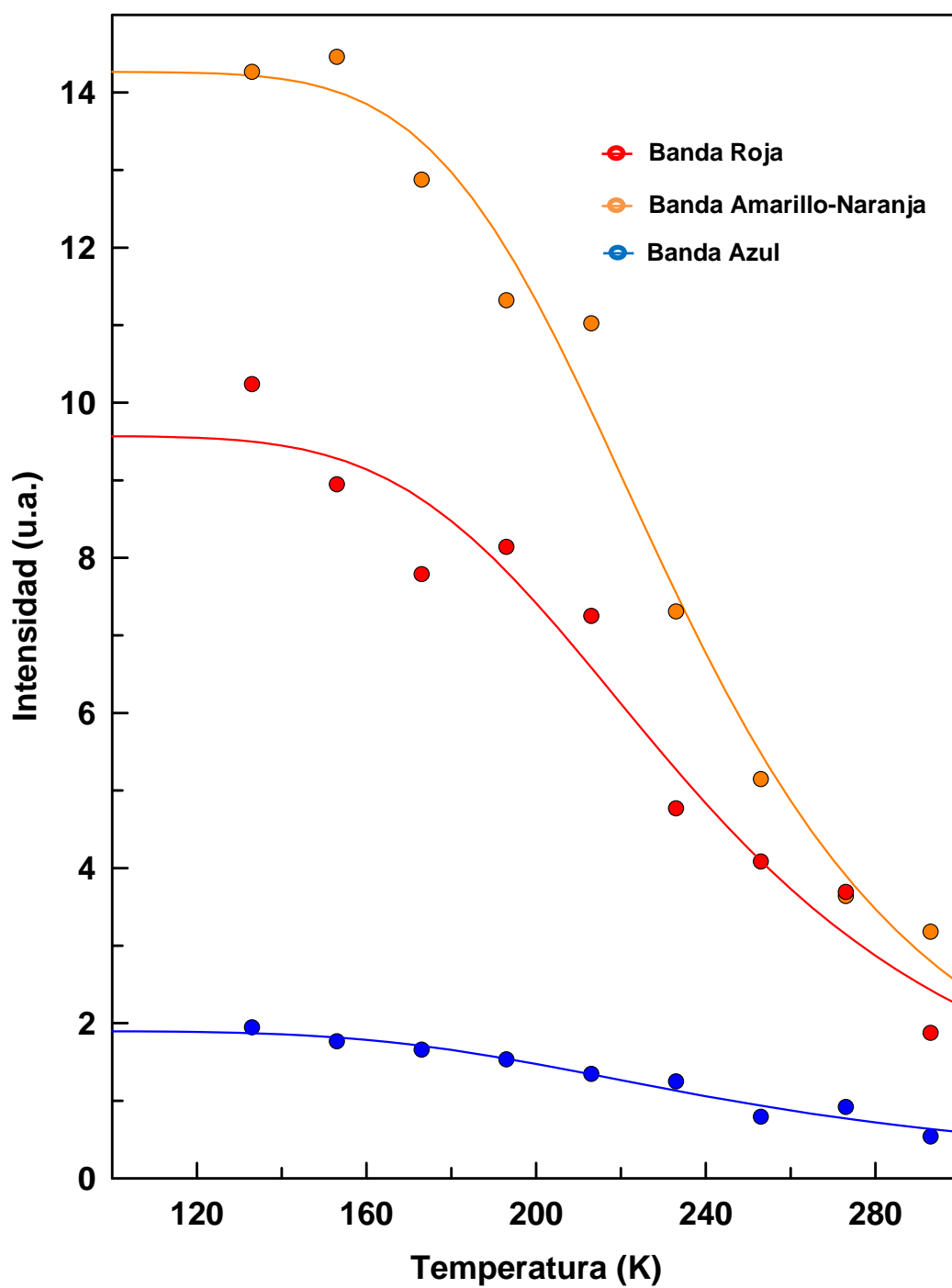
Las Figuras 6.18-6.21 muestran la disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para las muestras termo-reducidas de YSZ-Serie 3 y los ajustes correspondientes a la ecuación de Mott (Mott, 1938), (3.6).

**Tabla 6.8 Evolución de la energía de activación y el intervalo de extinción térmica en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  bajo tratamientos reductores isócronos no-acumulativos de 5 minutos.**

Muestra	Tratamiento Reductor	Bandas (Espectro de EM)	Energía de Activación Térmica $E_a$	Intervalo de Extinción Térmica $\Delta T$
<b>Y3-1</b> $\lambda_{\text{ex}}=310 \text{ nm}$	-	Roja Amarillo-naranja Azul	0,11 eV 0,10 eV 0,12 eV	164 K 167 K 153 K
<b>Y3-2</b> $\lambda_{\text{ex}}=308 \text{ nm}$	1183 K	Roja Amarillo-naranja Azul	0,13 eV 0,15 eV 0,10 eV	187 K 156 K 256 K
<b>Y3-3</b> $\lambda_{\text{ex}}=309 \text{ nm}$	1313 K	Roja Amarillo-naranja Azul	0,21 eV 0,16 eV 0,16 eV	94 K 140 K 156 K
<b>Y3-4</b> $\lambda_{\text{ex}}=309 \text{ nm}$	1363 K	Roja Amarillo-naranja Azul	0,14 eV 0,15 eV 0,15 eV	158 K 148 K 144 K
<b>Y3-5</b> $\lambda_{\text{ex}}=305 \text{ nm}$	1413 K	Roja Amarillo-naranja Azul	0,17 eV 0,15 eV 0,12 eV	154 K 161 K 187 K

**YSZ-Serie 3**

Los resultados de los ajustes (Mott, 1938) (Tabla 6.8) junto con los valores obtenidos del método de momentos se han utilizado para construir los diagramas de coordenadas configuracionales para los centros luminiscentes, según muestra la Figura 6.22.



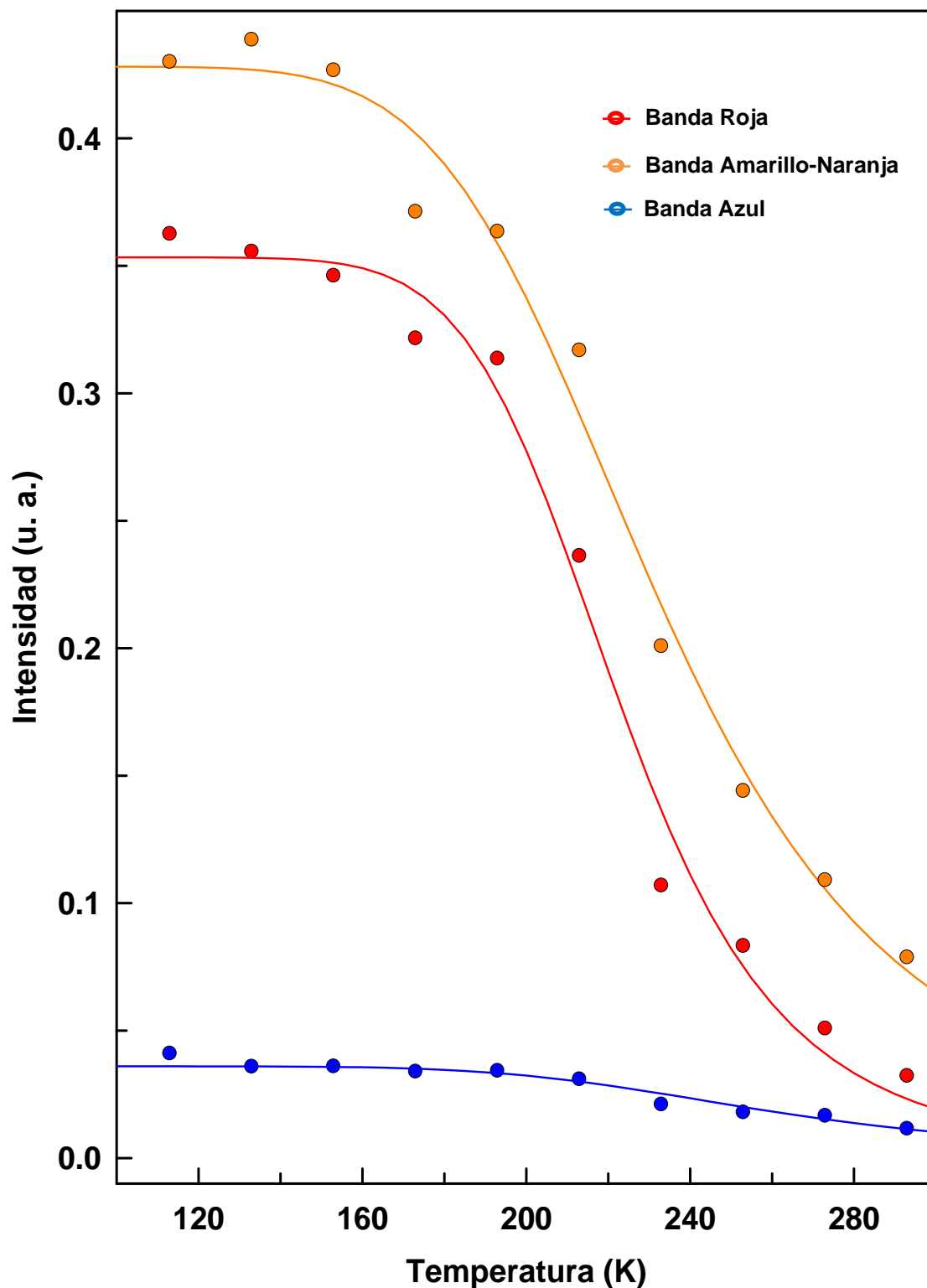
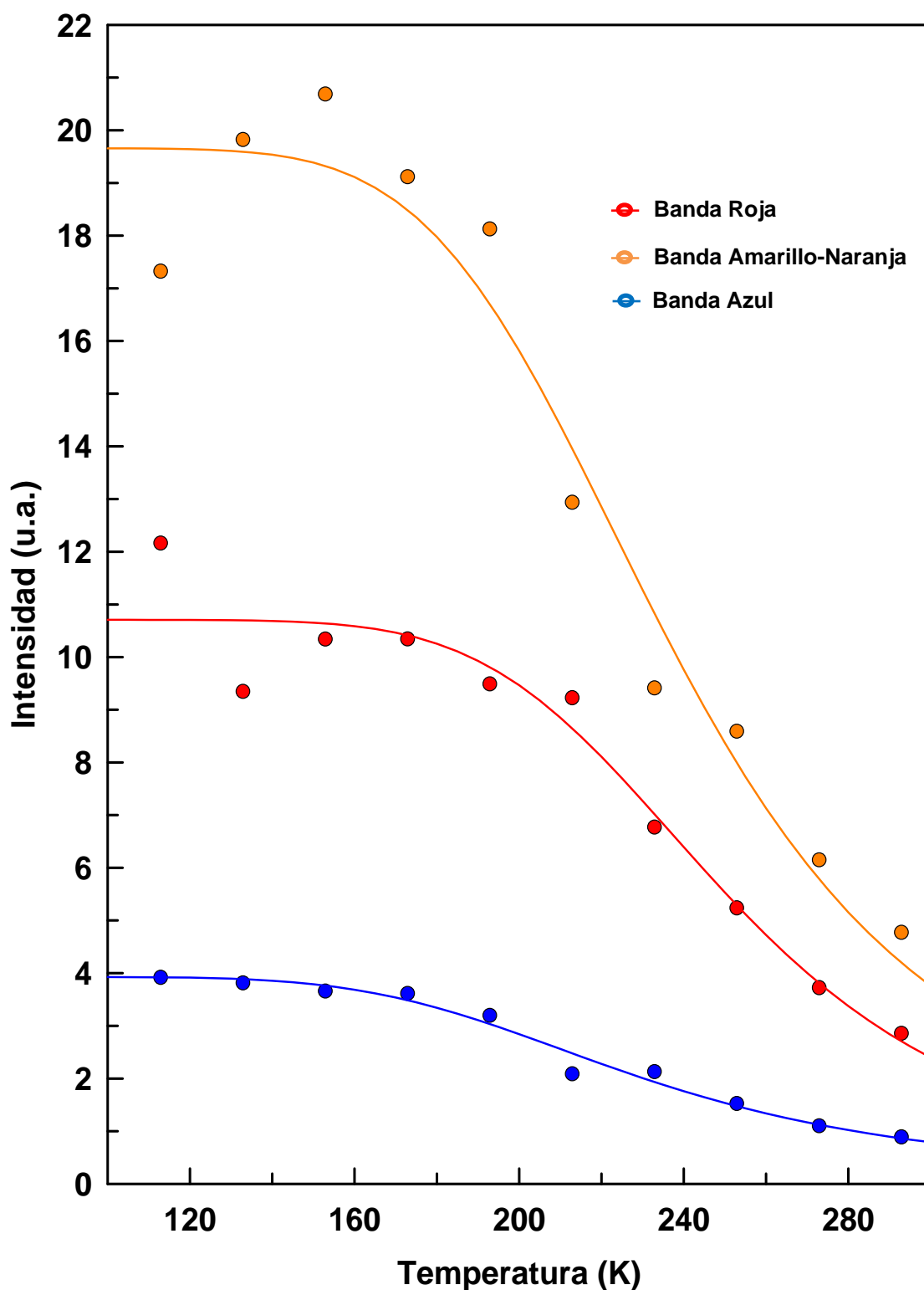
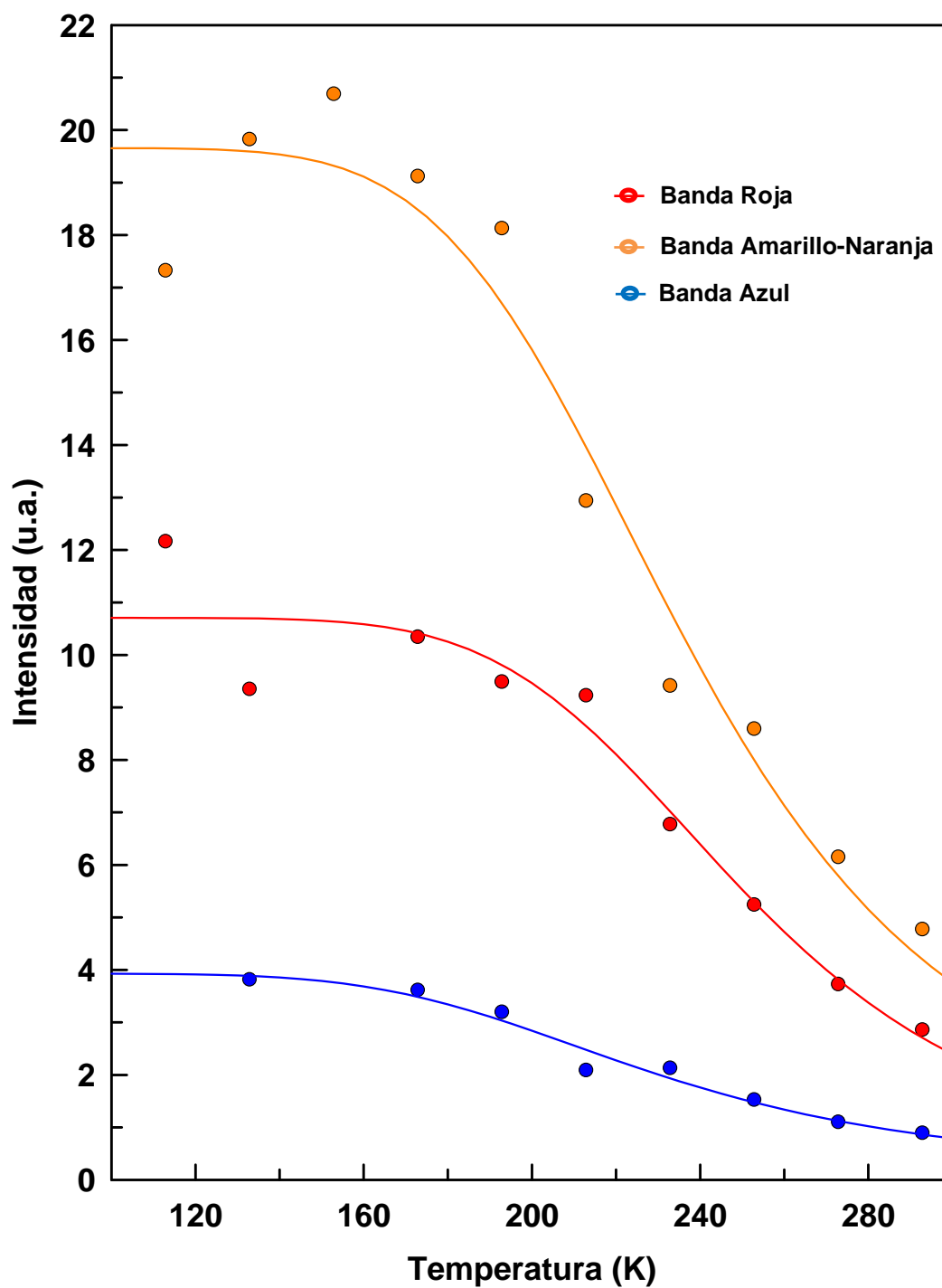


Figura 6.19 Disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de la muestra Y3-3 (1313 K). La línea representa el ajuste a la ecuación (3.6).  $\lambda_{\text{ex}}=4,01$  eV (309 nm). YSZ-Serie 3.

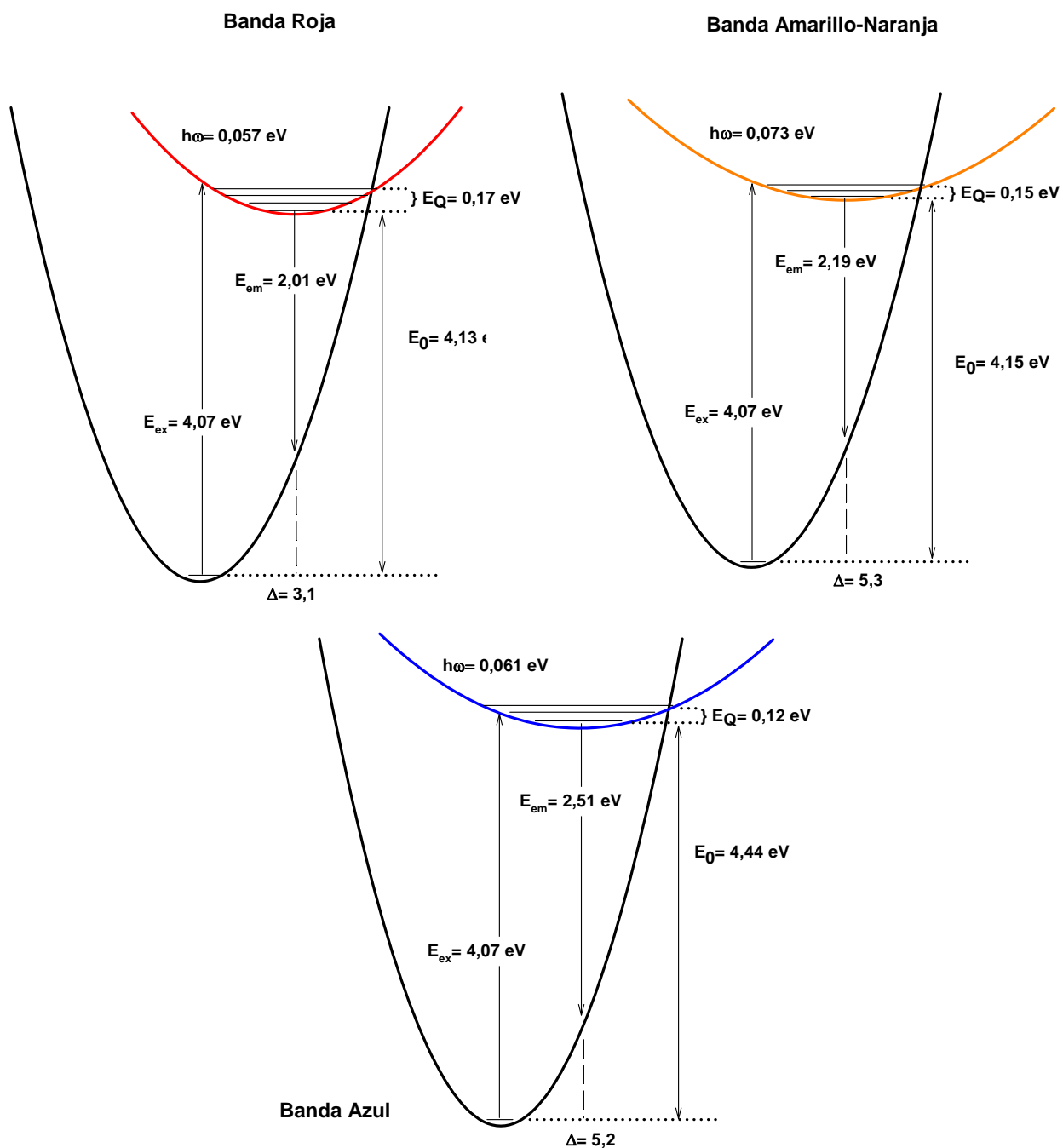




**Figura 6.20** Disminución de la intensidad luminiscente con la temperatura para las bandas en las que se descompone el espectro de emisión de la muestra Y3-4 (1363 K). La línea representa el ajuste a la ecuación (3.6).  $\lambda_{\text{ex}}=4,01$  eV (309 nm). YSZ-Serie 3.



La Figura 6.22 muestra el diagrama de Curvas Configuracionales para la muestra Y3-5 (sometida a 5 minutos de tratamiento reductor a 1413 K).



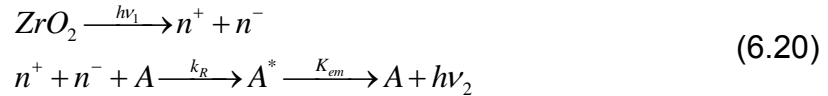
## 6.4 Discusión de Resultados

Es importante resaltar que es la primera vez que se logra aplicar de forma exitosa el método de momentos y el de Coordenadas Configuracionales en el análisis de los cristales de circona totalmente estabilizadas (FSZ). Según los resultados expuestos en el capítulo anterior, el método de momentos aplicado a las muestras sin reducir confirma que en ambos cristales, YSZ y CaSZ, se han generado los mismos tipos de defectos durante la estabilización; además de confirmar la existencia de al menos tres complejos distintos responsables de la luminiscencia en los monocristales  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ , uno intrínseco (Centros-F) y dos extrínsecos (Centros- $F_{AA}$  y Centros- $F_A$ ). Por otro lado, los resultados obtenidos en este capítulo proveniente del análisis de la disminución de la luminiscencia con la temperatura, reafirman lo antes expuesto, de que existen a lo menos tres tipos de defectos distintos asociados a la luminiscencia de los cristales. Por lo tanto, es de esperar que en la termo-reducción también se hayan generado los mismos centros de color responsables de la banda centrada en  $\sim 365$  nm en ambos tipos de cristales.

Es bien sabido que cuando los electrones son excitados a la banda de conducción desde la banda de valencia en semiconductores, se generan densidades de electrones y huecos libres. La recombinación directa de estos electrones y huecos, normalmente es un proceso menos probable que su recombinación indirecta por medio de estados de defectos en la banda prohibida. Éstos últimos son generalmente más numerosos y tienen una mayor sección eficaz de captura para los portadores libres.

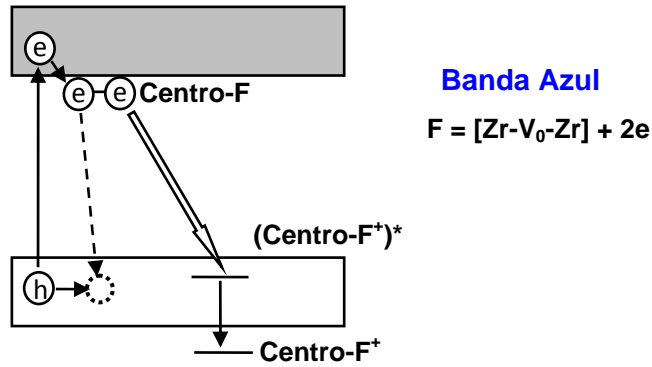
En el caso de cristales, el aumento en la concentración de impurezas facilita la formación de centros complejos, además de la generación de centros luminiscentes básicos. En este caso, surge una competencia en la absorción de la luz de excitación por los centros de diferentes tipos, transferencias de energía desde algunos centros a otros, y un aumento en la probabilidad de transiciones no-radiativas en alguno de los centros debido a las interacciones-deformaciones de la red.

Según los resultados observados en las curvas de disminución de la intensidad luminiscente, el método de momentos y las curvas configuracionales, podemos argumentar que la naturaleza de la recombinación luminiscente en los cristales de YSZ y CaSZ podría producirse por ionización, según el bien conocido esquema (Petrik & Taylor, 1999) (Lu, Miura, & Yamazoe, 1997) (Koshek, 1993):



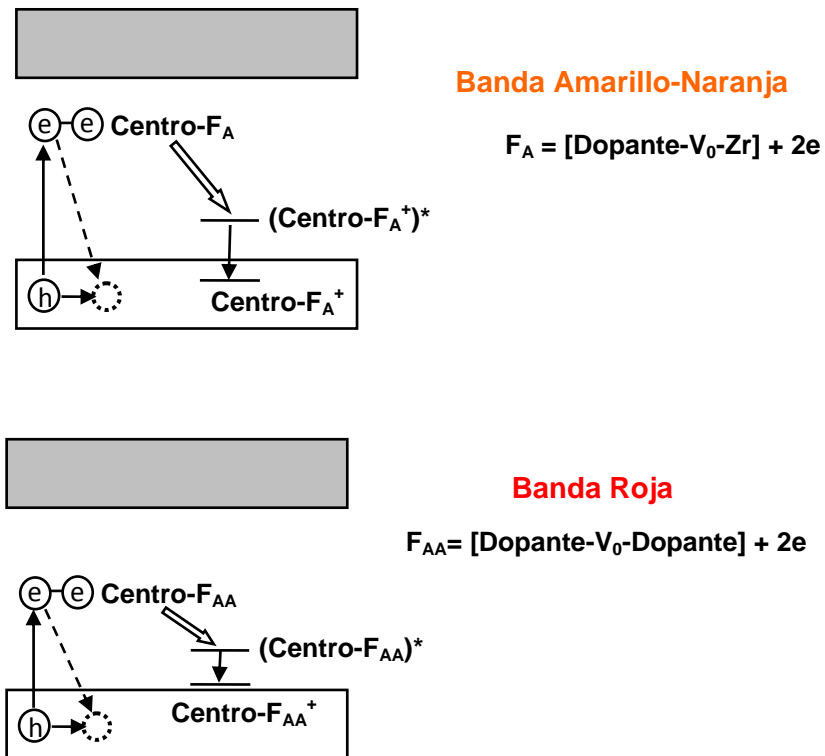
donde  $n^+$ ,  $n^-$  son electrones y huecos libres o localizados; **A** son centros de recombinación; y  $k_R$ ,  $k_{em}$  son constantes de recombinación y emisión. Cada recombinación luminiscente incluiría los siguientes sub-procesos: ionización, emigración, recombinación, y emisión. El modelo de diagrama de niveles propuesto por Petrick et al. (Petrik & Taylor, 1999) y Paiverneker et al. (Petrik & Taylor, 1999) para explicar el mecanismo de la luminiscencia en los monocristales de YSZ y CaSZ sin reducir resulta ser idóneo a nuestro entender y en acorde con nuestros resultados.

Presentaremos primero el diagrama que explica el mecanismo de la luminiscencia intrínseca para los cristales antes de la termo-reducción. Al excitar la muestra con electrones cuya energía es mayor que el ancho de la banda prohibida de la circona se genera un par electrón-hueco en el cristal. Los electrones son atrapados por vacantes aniónicas que contienen un electrón, i.e. Centros- $F^+$ , creando Centros-F. El nivel de estos Centros- $F^+$  se encuentra debajo de la banda de valencia (Petrik & Taylor, 1999) (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) (Choi & Takeuchi, 1983). Los huecos migran por la red cristalina y se recombinan con Centros-F creando estados excitados de emisores. Estos estados excitados llevan a cabo una transición radiativa hacia el estado fundamental (ver Figura 6.23).



**Fig. 6.23** Diagrama del mecanismo de la luminiscencia intrínseca (Petrik & Taylor, 1999)

La emisión extrínseca se obtiene al excitar la muestra con electrones cuya energía es menor que el ancho de la banda prohibida de la circona. Entonces, se transfiere un electrón desde la banda de valencia del cristal hasta estados localizados dentro de la banda prohibida.



**Fig. 6.24** Diagrama del mecanismo de la luminiscencia extrínseca (Petrik & Taylor, 1999)

Los electrones son atrapados por vacantes aniónicas que contienen un electrón y se encuentran cerca de uno o dos iones de  $Y^{3+}$  (o  $Ca^{2+}$ ) como vecinos próximos (Centros- $F_A^+$  y Centros- $F_{AA}^+$ ). Los centros  $F_{AA}$  y  $F_A$  resultantes se recombinan con huecos creando estados excitados de emisores, y las consecuentes emisiones radiativas al estado fundamental (ve Figura 6.24).

La termo-reducción causa que el cristal pierda oxígenos, lo que supone la creación de una vacante y dos electrones, según:



Como se mencionó en el capítulo 4, según PaiVernecker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) la reducción de YSZ lleva a la formación de vacantes de oxígeno doblemente ocupadas, i. e., centros-F, dando lugar a una banda de estados en la banda prohibida. Se argumenta que a medida que la concentración de centros-F aumenta, la energía de esta banda sube debido a interacciones F-F o por cambios en la relajación de la estructura cristalina; y ocasionalmente, parte de esta banda se encontrará por encima del estado  $F_A$ . En este punto, estos centros-F de alta energía, que los describe como vacantes no asociadas con itria, decaen transfiriendo un electrón a uno de los estados  $(F_A^+)^*$ , convirtiéndose en centros- $F^+$ . Esto resulta en un movimiento del borde de absorción óptica hacia mayores energías, obteniendo el valor real de la anchura de la banda prohibida.

Sin embargo, nuestros resultados muestran una disminución en el espectro de emisión con la termo-reducción en ambos tipos de muestras monocristalinas, YSZ y CaSZ. Y según el modelo que hemos utilizado para analizar la luminiscencia, los espectros de emisión se descomponen en tres bandas asociadas a tres complejos diferentes, Centros- $F_{AA}$  (banda roja), Centros- $F_A$  (banda amarillo-naranja), y Centros-F (banda azul). Si la termo-reducción produjese un aumento en la cantidad de centros- $F^+$  en la muestra,

observaríamos un aumento en la banda azul de los cristales. Por otro lado, es importante recordar que la coloración, no solo disminuye la intensidad luminiscente, sino además cambia el perfil del espectro de emisión, debido a que la razón de disminución para cada banda es distinta. Sin embargo, la posición del máximo de emisión de estas bandas prácticamente no sufre variaciones.

Por otro lado, muchos investigadores han encontrado que los cristales de YSZ y CaSZ sin reducir no presentan señal ESR, sin embargo después de someterlos a radiación o termo-reducción surge una señal (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) (Azzoni & Paleari, 1989) (Azzoni & Paleari, 1989) (Camagni, Galinetto, & Samoggia, 1992) (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990) (X.T. Zu, 2007). Encuentran una correlación entre la concentración de centros de color ( $[C_{\text{COLOR}}]$ ), asociados con la aparición de la banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm (reducción Tipo 1), y la concentración de centros paramagnéticos ( $[C_{\text{ESR}}]$ ), concluyendo que son los mismos. Estos investigadores asignan la señal ESR a centros-T (Tercer Modelo), según se expuso en el capítulo 4.

Finalmente queremos mencionar que los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, reflejan una disminución en la región del modo acústico en las muestras coloreadas, indicado un aumento en el orden de la red en términos de periodicidad. Estos resultados se pueden explicar indicando que las vacantes de oxígeno generadas en el proceso de termo-reducción no están distribuidas al azar sino de forma periódica en la red cristalina (estos resultados han sido publicados y serán discutidos en detalle en el próximo capítulo). Es decir, las vacantes de oxígeno generadas en el proceso de termo-reducción tienen una preferencia particular de asociación.



El modelo que proponemos es el siguiente. El exceso de electrones generados durante la termo-reducción, debido a la creación de vacantes de oxígeno, comienza a llenar los niveles  $F_A^+$  y  $F_{AA}^+$  creando centros- $F_A$ , y centros- $F_{AA}$  estables e inhibiendo la formación de sus estados excitados emisores correspondientes (ver figura 6.23 y 6.24). El nuevo borde de absorción es determinado por la foto-reducción directa de  $Zr^{4+}$  a  $Zr^{3+}$ , i.e., por transiciones a la banda de conducción, moviendo así el borde de absorción y el máximo de las bandas de excitación hacia mayores energías. Estas suposiciones están en acuerdo con el modelo propuesto por Paiverneker et al. (Paiverneker V. R., Petelin, Crowne, & Nagle, 1989) y Petrick et al. (Petrik & Taylor, 1999).

Por otro lado, proponemos que las vacantes generadas durante el proceso de termo-reducción se asocian preferentemente con iones de circonia formando centros-T estables (que consisten en un ión  $Zr^{4+}$  con un electrón atrapado y dos vacantes de oxígeno colocadas a ambos lados del ión y a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ ), y que estos centros son los responsables de la coloración asociada a la banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm y a la señal ESR observada. Esta preferencia de asociación de las vacantes de oxígeno no permitiría la formación de centros-F estables, y produciría la razón en la disminución de la luminiscencia tan notable observada en la banda azul del espectro de emisión. Estas suposiciones están de acuerdo con el modelo propuesto por Orera et al. (Orera, Merino, Chen, Cases, & Alonso, 1990) y Azzoni et al. (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) entre otros.

## 6.5 Bibliografía

- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 6518.
- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 9333.
- Azzoni, C. B., Bolis, L., Paleari, A., Samoggia, G., & Scardina, F. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 15942.
- Ben-Michael, R., Tannhauser, D. S., & Genossar, J. (1991). *Phys. Rev. B*, 43, 7395.
- Camagni, P., Galinetto, P., & Samaggia, G. (1992). *Sol. State Comm.*, 83(11), 943.
- Choi, S. I., & Takeuchi, T. (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1474.
- Kelly, C. S. (1979). *Phys. Rev. B*, 20, 5084.
- Koshek, G. (1993). *J. Microsc.*, 171, 223.
- Kröger, F. A. (1948). *Some Aspects of the Luminescence in Solids*. Elsevier Publishing.
- Lu, G., Miura, N., & Yamazoe, N. (1997). *J. Mater. Chem*, 7, 1445.
- Mott, N. F. (1938). *Proc. R. Soc. London A*, 167, 384.
- Orera, V. M., Merino, R. I., Chen, Y., Cases, R., & Alonso, P. J. (1990). *Phys. Rev B* 42, 42, 9782.
- Paiverneker, V. R., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 8555.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1993). *Appl. Phys. A*, 57, 225.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1994). *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 671.
- Petrik, N. G., & Taylor, D. P. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85(9), 6770.

Savoini, B., Ballesteros, C., Muñoz Santiuste, J. E., & González, R. (1998). *Phys. Rev. B* 57, 57, 13439.

X.T. Zu, S. Z. (2007). *J. of Alloys and Compounds*, 429, 25.

Zu, X. T., Zhu, S., Wang, L. M., & Ewing, R. C. (2007). *J. of Alloys Comp.*, 25, 429.

“Antes que la luz del Sol pueda brillar a través de la ventana debe levantarse las persianas”  
(Proverbio norteamericano)

## *Capítulo 7*

### *Estudio de Bandas Raman*

#### **7.1 Introducción**

Las propiedades de las circonas totalmente estabilizadas en fase cúbica (“**F**ull **S**tabilized **Z**irconia”, FSZ) están íntimamente relacionadas con la estructura del cristal, en especial su micro estructura, la fase y la distribución de defectos. Por lo tanto, el estudio de estos factores es esencial para entender y mejorar las propiedades del material.

Como se mencionó en el capítulo 2, el óxido de circonio puro ( $\text{ZrO}_2$ ) presenta varias formas polimórficas. A temperatura ambiente, la circona tiene estructura monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), experimenta una transición de fase a estructura tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) al elevar la temperatura a  $\sim 1150^\circ\text{C}$  y se observa una segunda transición de fase a estructura cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ) por encima de los  $2400^\circ\text{C}$  (Green, Hannink, & Swain, 1984). El proceso de estabilización ocurre

mediante la sustitución parcial de los átomos de  $\text{Zr}^{4+}$  por cationes de menor valencia ( $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$ ) creando vacantes de oxígeno para preservar la neutralidad de carga (Green, Hannink, & Swain, 1984) (Washman, Jiang, Frank, Mason, & Stevenson, 1990).

En este capítulo estudiaremos los espectros Raman de las muestras monocristalinas antes de la termo-reducción y los cambios surgidos en éstos debido a los tratamientos térmicos. Es importante enfatizar que la espectroscopia Raman en este trabajo solo se utiliza para investigar los cambios estructurales en las muestras FSZ termo-reducidas, y establecer una correlación entre éstos cambios, los correspondientes en la luminiscencia y el(los) defecto(s) generado(s). Se utilizan muestras en polvo y cerámica con diferentes cantidades de óxido estabilizante como referencia.

## 7.2 Características Principales de las Bandas Raman

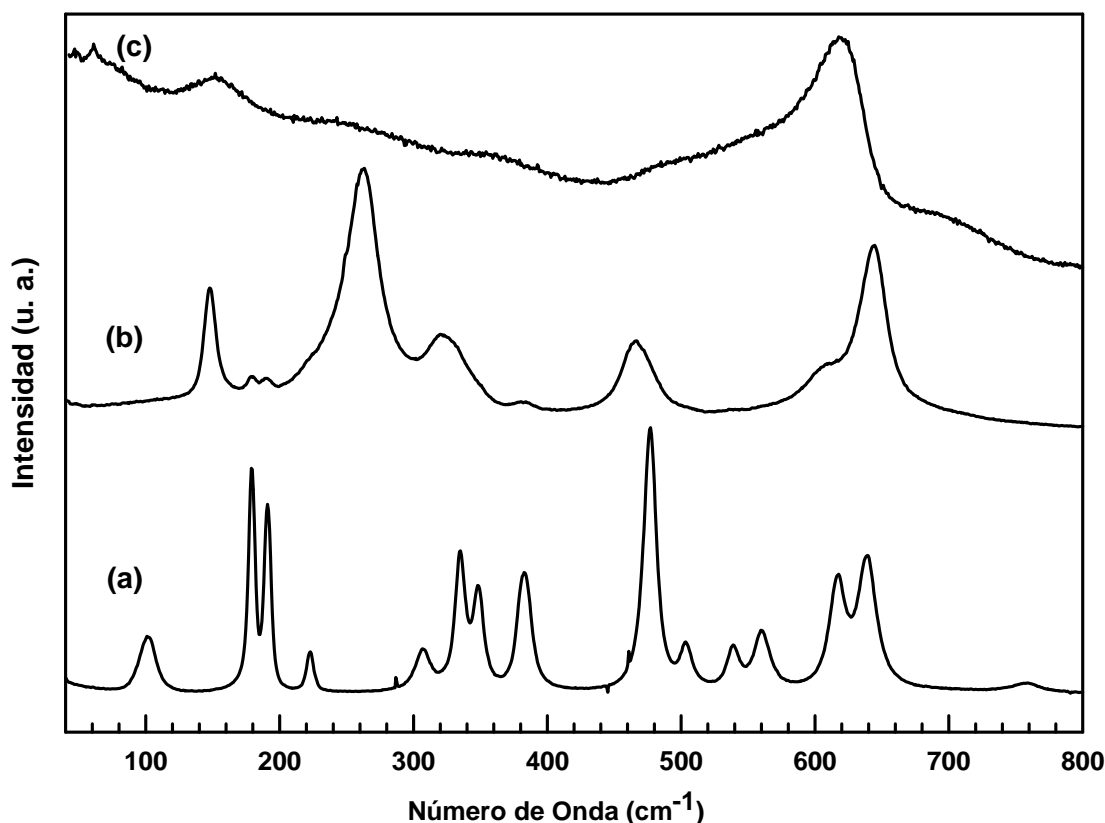
### 7.2.1 Muestras Cerámicas y Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Las muestras cerámicas utilizadas están estabilizadas en fase tetragonal con un 2 y un 3% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Y-2TZ, Y-3TZ) y estabilizadas en fase cúbica con un 8% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Y-8CZ). Además, se utilizó polvo monoclinico de  $\text{ZrO}_2$  con un pureza de 99,9 (ZM). El estudio de dispersión Raman realizado en estas muestras sólo se ha utilizado para observar los cambios estructurales generados en el proceso de estabilización.

Las muestras monocristalinas estudiadas contienen un 9.5% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y fueron cortadas con una orientación de (100). Como se explicó en la capítulo 3, la luz del laser entraba según su eje cristalográfico Z y polarizado a lo largo del eje X. La luz retrodispersada fue analizada en sus componentes paralelo (XX) y perpendicular (XY) con un polarizador (ver Figura 3.9). Siguiendo la notación S. P. S. Porto, los espectros se tomaron en la configuración **ZZXZ** y la configuración **ZOYZ**.

La excitación se realizó mediante el haz de un laser de argón Coherent Innova 90 plus con longitudes de onda verde de 541,53 nm, azul-verde de 496,5 nm y azul de 488,0 nm con la finalidad de descartar cualquier efecto de luminiscencia en las medidas. Todos los espectros Raman fueron tomados dentro del intervalo de frecuencias absolutas de 100-800  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figura 7.1 muestra los cambios generados en el espectro de dispersión Raman a medida que aumenta la cantidad de óxido estabilizante  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Para la muestra en polvo de ZM, Figura 7.1 (a), observamos 15 de las 18 bandas predichas por la teoría de grupo características de  $m\text{-ZrO}_2$ . A pesar de que no todos los modos activos en Raman fueron observados, el espectro muestra una excelente concordancia con reportados por otros investigadores (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1993)(Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1996) (Kontoyannis & Orkoula, 1994) (Hirata, Asari, & Kitajima, 1994) (Feinberg & Perry, 1981).



**Figura 7.1 Espectros Raman no polarizados de (a) ZM, (b) Y-2TZ, y (c) Y-8CZ**

El dopado hasta 2 mol %  $Y_2O_3$  introduce desorden en  $m-ZrO_2$  lo que resulta en la difusión de algunos de los modos y un continuo ensanchamiento de las bandas Raman. El espectro de la cerámica Y-2TZ, muestra las seis bandas características de  $t-ZrO_2$  ( $P4_2/nmc$ ), Figura 7.1 (b) (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1993) (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1996) (Kontoyannis & Orkoulas, 1994) (Hirata, Asari, & Kitajima, 1994) (Feinberg & Perry, 1981), entre ellas la banda centrada en  $\sim 470\text{ cm}^{-1}$  típica de la fase tetragonal.

Sin embargo, se observan residuos de la fase monoclinica. Esto es un comportamiento bastante común ya que las fases tetragonal y monoclinica coexisten dentro del intervalo de composición 2-4 mol %  $YO_{1.5}$  (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1993) (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1996) (Kontoyannis & Orkoulas, 1994) (Hirata, Asari, & Kitajima, 1994) (Feinberg & Perry, 1981). Finalmente, el modo  $T_{2g}$  centrado en  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  domina el espectro Raman de la cerámica cúbica Y-8CZ, ver Figura 7.1 (c).

Es importante resaltar que la estructura cristalográfica es esencial al momento de analizar los espectros Raman. Para el caso de la circona totalmente estabilizada (FSZ), es generalmente aceptado que su estructura es cúbica fluorita perteneciente al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (o  $Oh$  en la notación schoenflies) (Keramidas & White, 1973) (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1993) (A. Feinberg, 1981). Esta estructura posee tres modos vibracionales activos en Raman,  $T_{2g} + A_{1g} + 4E_g$ .

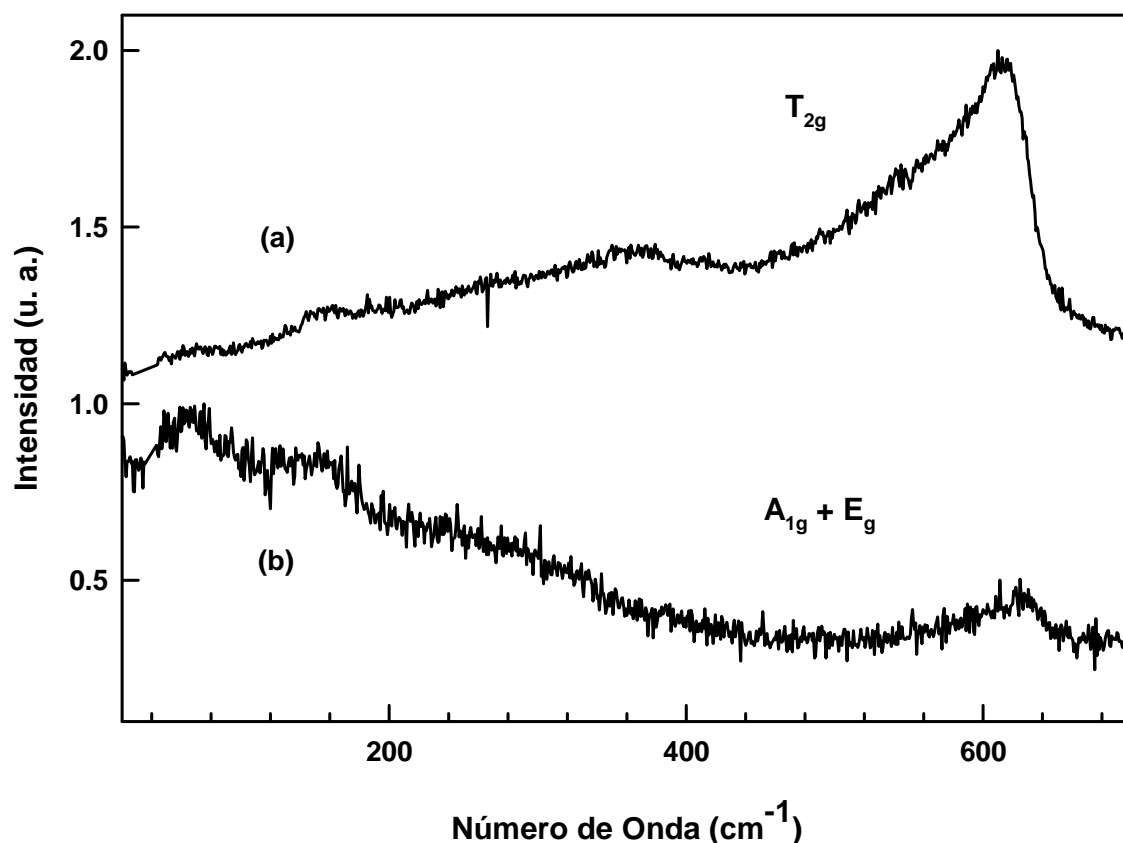


Figura 7.2 Espectro Raman polarizado para la muestra YSZ sin reducir. (a) Configuración  $Z(XY)\bar{Z}$ , (b) configuración  $Z(X\bar{X})\bar{Z}$ .

Según se puede observar en la Figura 7.2, la dispersión Raman a temperatura ambiente de los monocristales estabilizados con itria (YSZ) muestra una clara dependencia de la polarización. En la configuración  $Z(XY)\bar{Z}$  se obtiene un espectro que muestra únicamente la simetría  $T_{2g}$ , caracterizada por una banda ancha centrada en  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la configuración  $Z(X\bar{X})\bar{Z}$  muestra un espectro con las simetrías  $A_{1g}$  y  $E_g$ , Figuras 7.2 (a) y (b) respectivamente. Estos resultados son similares a otros trabajos realizados anteriormente (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1995) (G. Morell, 1997) (A.



Feinberg, 1981) (Liu, Perry, & Ingel, 1988) (Shigame & Yoshida, 1987) (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1993). Un ajuste Gaussiano de la banda con simetría  $T_{2g}$  nos da una frecuencia de  $615.1 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$  para su centroide y un ancho de banda de  $66.2 \pm 2.4 \text{ cm}^{-1}$ .

La región del espectro Raman por debajo de los  $300 \text{ cm}^{-1}$  contiene mayormente contribuciones de los modos acústicos, mientras que la región comprendida entre el intervalo de  $300$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  contiene contribuciones de los modos ópticos transversales (TO). La región comprendida entre el intervalo de  $500$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$  contiene principalmente contribuciones de los modos ópticos longitudinales (LO). Estas subdivisiones son aproximadas debido al solapamiento entre las bandas. La rama óptica proviene de la vibración fuera de fase de las dos subredes de oxígenos con respecto a la subred catiónica, mientras que los modos acústicos provienen del movimiento en fase entre la subred de oxígeno y la subred catiónica (A. Feinberg, 1981) (Shigame & Yoshida, 1987) (Liu, Perry, & Ingel, 1988) (Liu, Perry, Feinberg, & Currat, 1987) (G. Morell, 1997). Debido a que los cationes son mucho más pesados que los oxígenos, estos constituyen los mayores contribuyentes a las vibraciones asociadas a las ramas acústicas.

Es decir, la banda ancha centrada en  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  que observamos en el espectro Raman polarizado está constituida principalmente por modos LO con simetría  $T_{2g}$  provenientes del movimiento fuera de fase de oxígenos ligados a  $\text{Zr}^{4+}$  (o  $\text{Y}^{3+}$ ).

Como podemos observar, Figura 7.2, los espectros de todas las simetrías están caracterizados por perfiles anchos indicativos del desorden que existe en la subred de oxígeno además de la sustitución parcial de cationes de  $\text{Zr}^{4+}$  por cationes de  $\text{Y}^{3+}$  y la consecuente aparición de vacantes de oxígeno. De hecho, J. Cai et al (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1995) establecen en su trabajo de investigación que el “continuo” en el intervalo comprendido entre  $50$ - $450 \text{ cm}^{-1}$  en

los espectros Raman continúa aumentando al incrementar el % molar de  $Y_2O_3$  en el proceso de estabilización de los cristales, indicando un aumento del desorden.

Por otro lado, es bien sabido que los cristales con estructura fluorita presentan un solo pico estrecho activo en Raman correspondiente al modo degenerado  $T_{2g}$ . En un retículo perfectamente periódico sólo aquellos fonones con  $\omega \neq 0$  en el centro de la zona de Brillouin ( $q=0$ ) son observables en Raman e Infrarrojo, debido a la regla de conservación de momentum. Sin embargo, la presencia de defectos en un material hace que se reduzca la longitud de coherencia media de los fonones, produciendo un ensanchamiento de las bandas vibracionales. Si el desorden introducido es muy grande, las vibraciones ya no se podrían aproximar como sinusoidales e infinitamente extendidas, como se hace en materiales cristalinos. Consecuentemente, los modos vibracionales no tendrían un momentum definido, lo cual permitiría que todos los fonones a lo largo de la zona de Brillouin fueran observables según su densidad de estados. Esto se describe comúnmente como un relajamiento en la regla de conservación de momentum (Shuker & Gammon, 1970) (Keramidas & White, 1973).

Los monocristales estabilizados con itria (YSZ) tienen una alta concentración de defectos que pueden cambiar las reglas de selección. Como se ha mencionado anteriormente, estos son:

- Desorden de masa proveniente de la sustitución parcial de cationes de  $Zr^{+4}$  por cationes de  $Y^{+3}$ . A pesar de que se preserva la simetría traslacional en la subred catiónica ( $Zr^{+4}$  o  $Y^{+3}$ ), en términos generales el cristal pierde esta simetría. La masa del catión no tiene estricta periodicidad, causando que el tiempo promedio que tarda un fonón en cambiar de dirección o en interactuar con otro fonón disminuya.
- Vacantes de oxígeno creadas para mantener la neutralidad de carga. Causan un desorden de masa significativo, ya que no hay regularidad en

su localización. De esta manera, el subretículo aniónico pierde periodicidad.

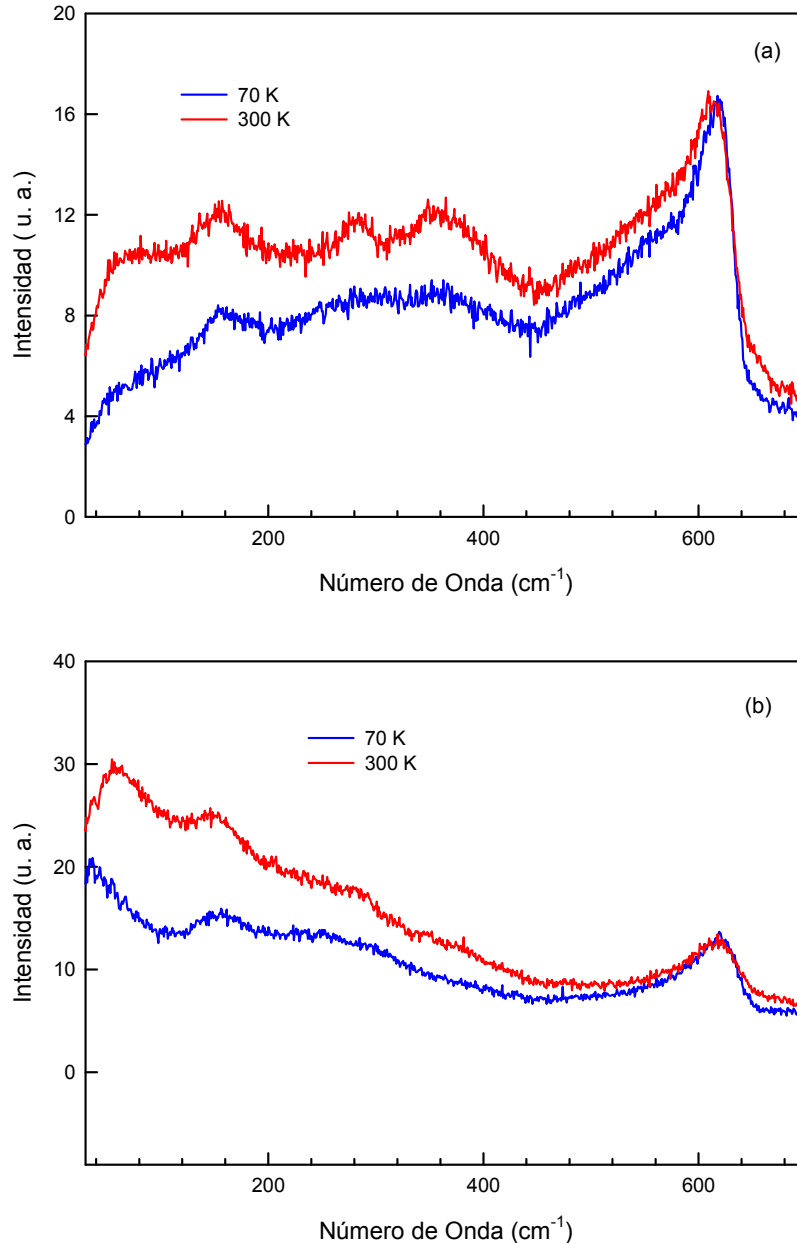
Esto resulta en la aparición de contribuciones de puntos de la zona de Brillouin con  $q \neq 0$  por desorden-inducido en la dispersión Raman y el consecuente ensanchamiento de las bandas vibracionales. Es decir, se observan contribuciones de fonones de todas las partes de la zona de Brillouin en proporción a su densidad de estados, en vez de un solo modo  $T_{2g}$ , debido a la pérdida de esta simetría traslacional del cristal que invalida las reglas de selección (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1995) (G. Morell, 1997) (Shigame & Yoshida, 1987) (Keramidas & White, 1973) (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1993) (A. Feinberg, 1981).

Resumiendo, podemos decir que en términos generales se ha aceptado la naturaleza del espectro Raman de las muestras YSZ como una densidad de estados de fonones ("phonon density of states"). La densidad de defectos en los monocristales estabilizados es suficientemente grande como para reducir la longitud de coherencia de fonones a unas cuántas constantes de red, contribuyendo a la observada relajación en la regla de conservación de momentum (Shuker & Gammon, 1970) (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1995) (G. Morell, 1997) (Shigame & Yoshida, 1987) (Keramidas & White, 1973) (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1993) (A. Feinberg, 1981).

La sección transversal para la dispersión Raman depende de la población térmica de fonones. Cuando la interacción ocurre con un solo modo fonón se denomina dispersión de primer orden y su sección transversal varía como  $(n + 1)$ , donde  $n = n(\omega, T)$  es el factor Bose-Einstein:

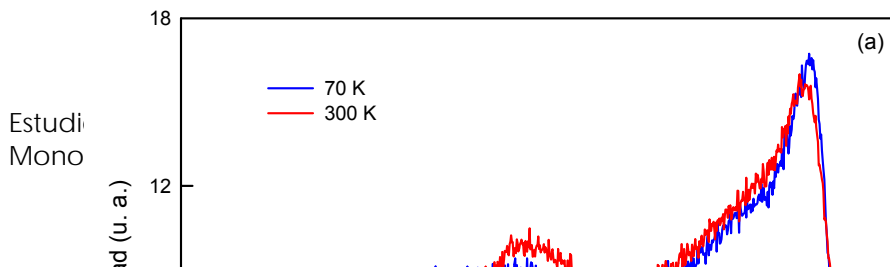
$$n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (7.1)$$

La interacción con dos fonones se denomina dispersión de segundo orden y su sección transversal varía como  $(\omega + 1)^2$  o como  $n(n + 1)$ . Por lo tanto, la evolución de la intensidad Raman con la temperatura permite determinar si el espectro observado es de primer orden o si tiene contribuciones de órdenes superiores.



**Figura 7.3 Espectro Raman polarizado para YSZ sin reducir a 70 K y 300 K.**

**(a) Configuración ZXYZ, (b) configuración ZXXZ**



**Figura 7.4 Espectro Raman polarizado y dividido por el factor termal para YSZ sin reducir a 70 K y 300 K. (a) Configuración  $z(xz)z$ , (b) configuración  $z(xz)x$**

La Figura 7.3 contiene los espectros de circonita estabilizada con itria (YSZ) tomados a 70 K y 300 K. Se observa una reducción en la intensidad al disminuir la temperatura, más notable a bajas frecuencias, tal como se espera al considerar el factor  $(\omega + 1)$ . Si comparamos los espectros corregidos por el factor térmico, observamos una muy buena concordancia entre sí, indicando que la dispersión Raman de la muestra YSZ no tratada es de primer orden, ver

Figura 7.4. Resultados similares fueron encontrados por otros autores (Shigame & Yoshida, 1987) (G. Morell, 1997) (A. Feinberg, 1981) (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1995).

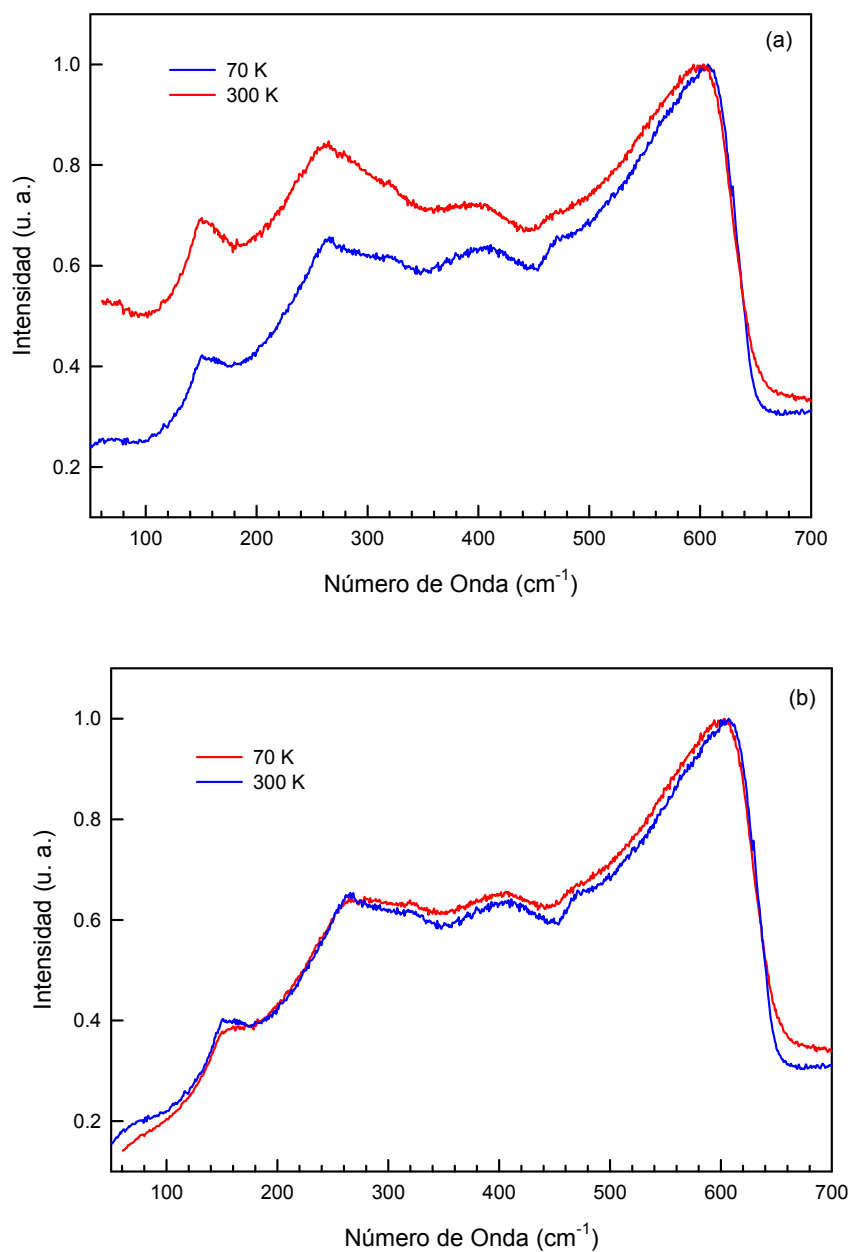
### 7.2.2 Monocristales de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

Los monocristales estabilizados con calcia (CaSZ) contienen un 12% molar de CaO. Los cristales se suministraron con formas irregulares por lo que se utilizó una sierra de carburo de silicio para obtener muestras con caras plano paralelas y grosores de  $\sim 1$  mm. Para evitar en lo posible efectos del daño mecánico introducido durante el corte, todas las muestras se pulieron con pasta de diamante de diversos tamaños de grano medio, empezando por los de tamaño más grueso de  $9\ \mu\text{m}$  hasta llegar a un pulido final con pasta de grano más fina de  $1\ \mu\text{m}$ . Las muestras de CaSZ se cortaron sin orientación definida.

La excitación se realizó mediante el haz de un laser de argón Coherent Innova 90 plus con longitudes de onda verde de  $541,53\ \text{nm}$ , azul-verde de  $496,5\ \text{nm}$  y azul de  $488,0\ \text{nm}$  con la finalidad de descartar cualquier efecto de luminiscencia en las medidas. Todos los espectros Raman fueron tomados dentro del intervalo de frecuencias absolutas de  $100\text{-}800\ \text{cm}^{-1}$ .

Similar a la muestra YSZ, el espectro Raman no polarizado de la muestra monocristalina CaSZ sin reducir esta caracterizado por la banda asimétrica  $T_{2g}$  centrada en  $\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ , ver Figura 7.5 (a). Observamos que el perfil del espectro es ancho indicativo del desorden que existe en la subred de oxígeno luego de la sustitución parcial de cationes de  $\text{Zr}^{+4}$  por cationes de  $\text{Ca}^{+2}$  y la consecuente aparición de vacantes de oxígeno. Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de defectos en el cristal hace que se reduzca la longitud de coherencia media de los fonones, produciendo un ensanchamiento de las bandas vibracionales y la consecuente relajación en la regla de conservación de momentum (Shuker & Gammon, 1970) (Keramidas & White, 1973). En términos generales se ha aceptado la naturaleza del espectro Raman de las muestras CaSZ como una densidad de estados de fonones (“phonon density of states”) (Keramidas & White, 1973) (Feinberg & Perry, 1981). Un ajuste Gaussiano de la

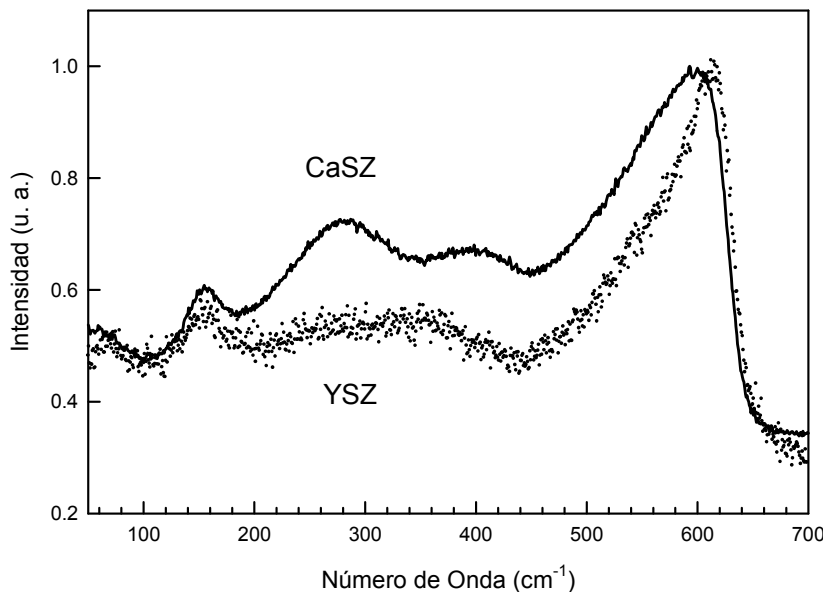
banda con simetría  $T_{2g}$  nos da una frecuencia de  $598.5 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$  para su centroide y un ancho de banda de  $74.5 \pm 2.6 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 7.5 (a) Espectro Raman no polarizado para CaSZ a 70 y 300 K, (b) dividido por el factor termal.**

La Figura 7.5 contiene los espectros del cristal, CaSZ, tomados a 70 K y 300 K. Se observa una reducción en la intensidad al disminuir la temperatura, más notable a bajas frecuencias, tal como se espera al considerar el factor  $(n + 1)$ . Si comparamos los espectros corregidos por el factor térmico, observamos una muy buena concordancia entre sí, indicando que la dispersión Raman de la muestra CaSZ no tratada es de primer orden, ver figura 7.5 (b).

Es importante resaltar que al comparar el espectro de dispersión Raman no polarizado de YSZ y CaSZ observamos que la banda  $T_{2g}$  es más ancha y está corrida hacia menores frecuencias para la muestra estabilizada con calcia, ver Figura 7.6. Por otro lado, el aumento en la intensidad Raman por debajo de los  $500\text{ cm}^{-1}$  que se observa en la muestra estabilizada con calcia con respecto a la estabilizada con itria indica un mayor desorden en CaSZ (Keramidas & White, 1973) (Feinberg & Perry, 1981). Esto es consistente con el hecho de que calcio causa un desorden mayor de volumen y masa, como se indicó en el capítulo 5.



**Figura 7.6 Espectro Raman no polarizado de YSZ y CaSZ a temperatura ambiente.**

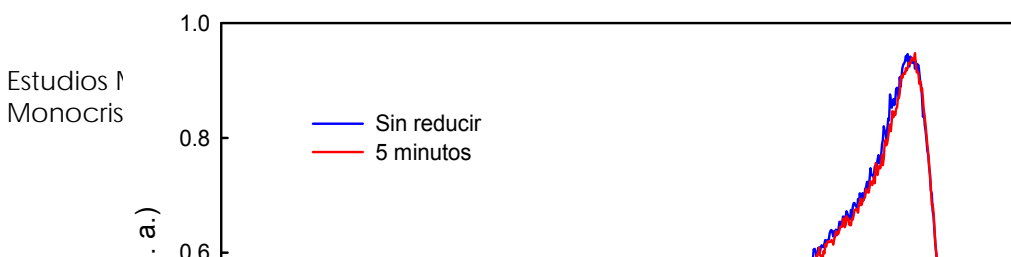


### 7.3 Efectos de la Reducción en las Bandas Raman

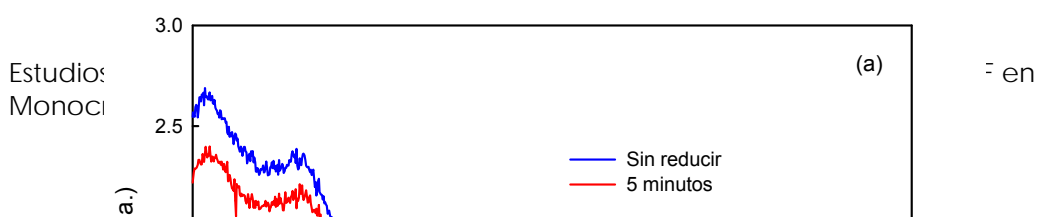
#### 7.3.1 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para YSZ

La serie YSZ-Serie 1 se compone de una muestra de referencia y tres muestras monocristalinas que se sometieron a un solo tratamiento reductor a 1313 K (1040 °C) con distintos tiempos. Como se ha mencionado anteriormente, el tratamiento aumenta la concentración de vacantes de oxígeno y produce una coloración con una tonalidad que varía desde amarillo pálido hasta marrón. Es importante mencionar que la ventaja de tener los estados reducidos congelados a temperatura ambiente es que los efectos inarmónicos y de expansión termal son equivalentes en las distintas muestras, dejando sólo los cambios estructurales como candidatos para explicar las diferencias que se observan en los espectros.

La Figura 7.7 muestra los cambios en la dispersión Raman para los cristales reducidos durante 5 minutos y 100 minutos correspondientes a la simetría  $T_{2g}$ . Note que los espectros han sido normalizados para la banda centrada en  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ . Observamos que la frecuencia y el ancho de la banda normalizada prácticamente no sufre cambios después de la termo reducción. Como se ha mencionado anteriormente, la región comprendida entre el intervalo de  $500 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $700 \text{ cm}^{-1}$  contiene el modo longitudinal óptico. La ausencia de cambios espectrales en esta región LO confirma los resultados obtenidos por el grupo de Liu et al (Liu, Perry, Feinberg, & Currat, 1987) mediante dispersión elástica de neutrones. Esta técnica encontró que la deformación estática del subretículo de oxígeno debido a las vacantes es independiente de la temperatura hasta por lo menos 1700 K en el vacío. El movimiento fuera de fase de los dos subretículos de oxígeno con respecto a la subred catiónica es precisamente lo que más contribuye a la región LO.



**Figura 7.7** Comparación entre el espectro Raman de la muestra sin reducir con la muestra (a) reducida por 5 minutos, y (b) reducida por 100 minutos. Los espectros fueron tomados en la configuración **4017**. YSZ-Serie 1.



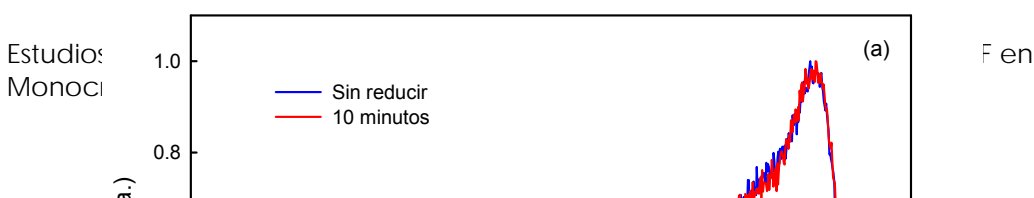
**Figura 7.8 Comparación entre el espectro Raman de la muestra sin reducir con la muestra (a) reducida por 5 minutos, y (b) reducida por 100 minutos. Los espectros fueron tomados en la configuración  $Z(XY)Z$ . YSZ-Serie 1.**

Por otro lado, se observa una leve disminución en la intensidad Raman para frecuencias por debajo de los  $500\text{ cm}^{-1}$  en ambas muestras, ver figura 7.7. Sin embargo, en los espectros correspondientes a la simetría  $A_{1g} + E_g$ , se observa un aumento para la muestra reducida por 100 minutos, ver Figura 7.8. Debemos recordar que el aumento, o la disminución, en la actividad Raman esta relacionada directamente con cambios estructurales. Por lo tanto, podemos especular que los tratamientos termo reductores podrían estar cambiando levemente la estructura cristalina.

Estos posibles cambios serían debidos a un aumento o disminución del orden en la red, lo que podrían explicar la oscilación de los valores promedios observados de frecuencias vibracionales,  $\omega_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de los centros luminiscentes vistos en el capítulo 5.

La serie YSZ-Serie 2 se compone de una muestra de referencia y dos muestras monocristalinas que se sometieron a un solo tratamiento reductor a una temperatura mayor,  $1363\text{ K}$  ( $1090\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Como se ha mencionado antes, los cristales se colorean desde el amarillo pálido hasta marrón oscuro, pero la coloración adquirida en esta serie 2 es significativamente mayor que la adquirida en la serie 1.

En la Figura 7.9 se muestran los espectros Raman de la muestra sin reducir (Y1-2) y la termo reducida por 10 minutos (Y2-2) para las simetrías  $T_{2g}$  y  $A_{1g} + E_g$ . Se observa una clara disminución de la actividad Raman por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$ , más notable en el espectro para la simetría  $A_{1g} + E_g$ , ver Figura 7.9 (b). Esta baja en la dispersión Raman es indicativa de un aumento en el orden del cristal reducido. Por otro lado, observamos que la frecuencia y el ancho de la banda normalizada en  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  prácticamente no muestran ningún cambio con la coloración.



**Figura 7.9** Comparación entre el espectro Raman de la muestra sin reducir con la muestra reducida por 10 minutos, para la configuración (a)  $Z(XY)\bar{Z}$ , y la configuración  $Z(XY)Z$ . YSZ-Serie 2.

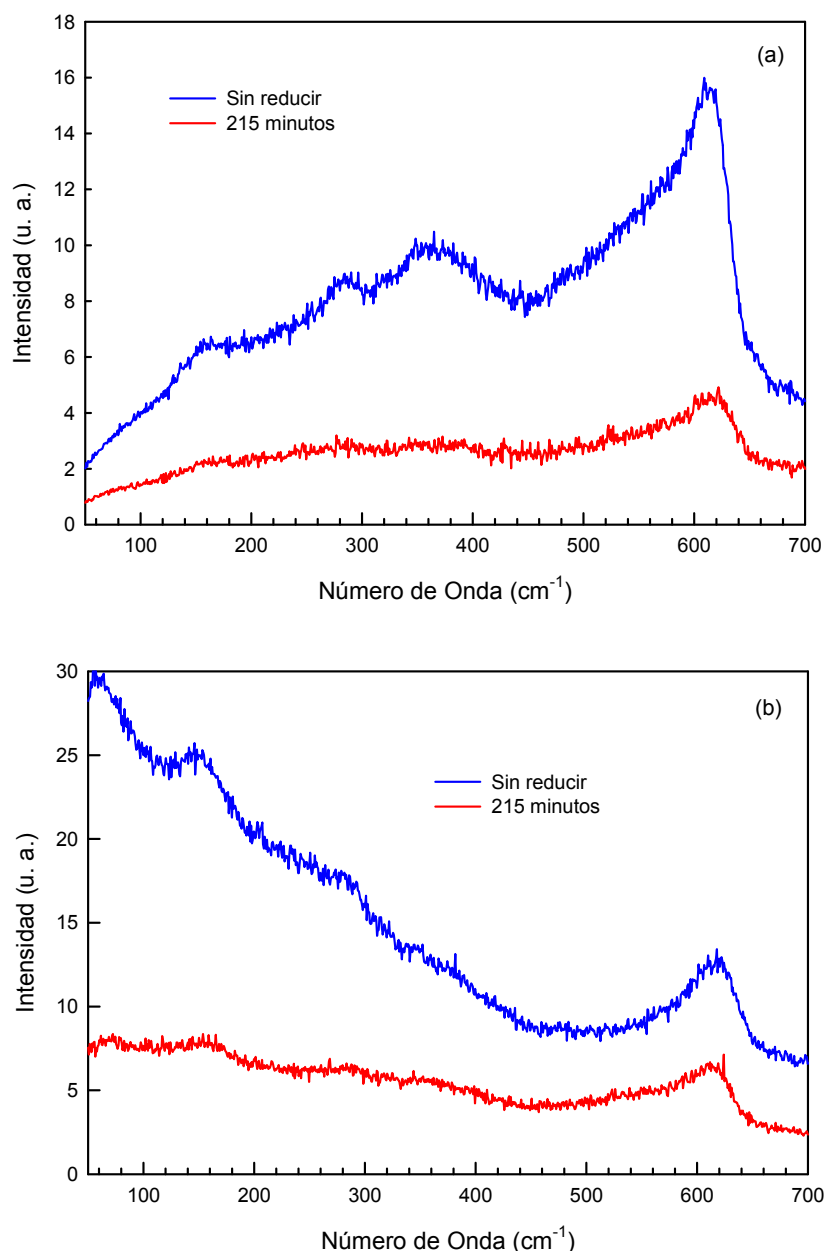
Como se ha mencionado anteriormente, la ausencia de cambios espectrales en la región LO confirma los resultados obtenidos por el grupo de Liu

et al (Liu, Perry, Feinberg, & Currat, 1987) que indican que la deformación estática del subretículo de oxígeno debido a las vacantes es independiente de la temperatura hasta por lo menos 1700 K en el vacío. Por otro lado, los modos acústicos provienen del movimiento en fase del subretículo catiónico con el aniónico. A mayor ordenamiento estos modos muestran menor actividad en Raman, llegando a ser completamente inobservables si el retículo está bien ordenado. Por lo tanto, la reducción en su intensidad, con respecto a la banda LO, es indicativo de un mejor ordenamiento en la red en términos de periodicidad.

Estos resultados pueden ser indicativos de que los átomos de oxígeno que abandonan la red del cristal YSZ debido a la termo reducción, permiten un arreglo periódico de las vacantes generadas. En otras palabras, a medida que la concentración de vacantes aumenta, éstas no son distribuidas al azar sino en una disposición de secuencia periódica, tal que se genera una vacante en cada celda, o una vacante en cada dos celdas o una vacante en cada tres celdas y así por el estilo. Cualquier disposición de este tipo, que usualmente tiene lugar por dominios, aumentaría la longitud de coherencia de los fonones, reduciendo así la actividad Raman para los modos vibracionales prohibidos (Morell, Katiyar, Torres, Paje, & Llopis, 1997) (Torres, Llopis, Pérez, Morell, & Katiyar, 1999) (Torres, Paje, Llopis, Morell, & Katiyar, 1997).

Una explicación similar fue presentada por Azzoni et al (Azzoni, Bolis, Paleari, Samoggia, & Scardina, 1995) para los resultados obtenidos en un estudio EPR de muestras de circonita estabilizadas con itria y calcia para diferentes cantidades de dopado. Postulan que la densidad de centros paramagnéticos no se comporta como una distribución al azar de vacantes de oxígeno con la estequiometría, sino de una manera consistente con la creación de una secuencia ordenada de vacantes. Por analogía podemos decir que el proceso de reducción aumenta la densidad de vacantes de oxígeno y éstas no están distribuidas al azar (Morell, Katiyar, Torres, Paje, & Llopis, 1997) (Torres, Llopis, Pérez, Morell, & Katiyar, 1999) (Torres, Paje, Llopis, Morell, & Katiyar, 1997).

La Figura 7.10 muestra los espectros de dispersión Raman para la muestra sin tratar (Y1-2) y la reducida durante 215 minutos (Y3-2). Debido a la coloración tan pronunciada que ha adquirido la muestra Y3-2 su espectro Raman resulta difícil de observar, similar a lo ocurrido con su espectro de emisión.



**Figura 7.10** Comparación entre el espectro Raman de la muestra sin reducir con la muestra reducida por 215 minutos, para la configuración (a)  $Z(XY)Z$ , y la configuración  $Z(XX)Z$ . YSZ-Serie 2.

Un estudio realizado por M. B. Pomfret et al (Pomfret, Stoltz, Varughese, & Walker, 2005) encontró que las muestras fuertemente termo-reducidas presentan una disminución en la intensidad de la dispersión Raman. Esta disminución es reversible mediante tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno, similar al comportamiento de la coloración hallado por otros grupos (Ben-Michael, Tannhauser, & Genossar, 1991) (Savoini, Ballesteros, Muñoz Santiuste, & González, 1998) (Azzoni & Paleari, 1989). Postulan que esta reducción en la actividad Raman se debe a que la superficie de las muestras reducidas se ha vuelto más reflectiva (aumento en la reflectividad de la superficie), menos luz penetra obteniendo una disminución en la intensidad de la señal.

### 7.3.2 Tratamientos de Reducción Isócronos No-acumulativos para YSZ

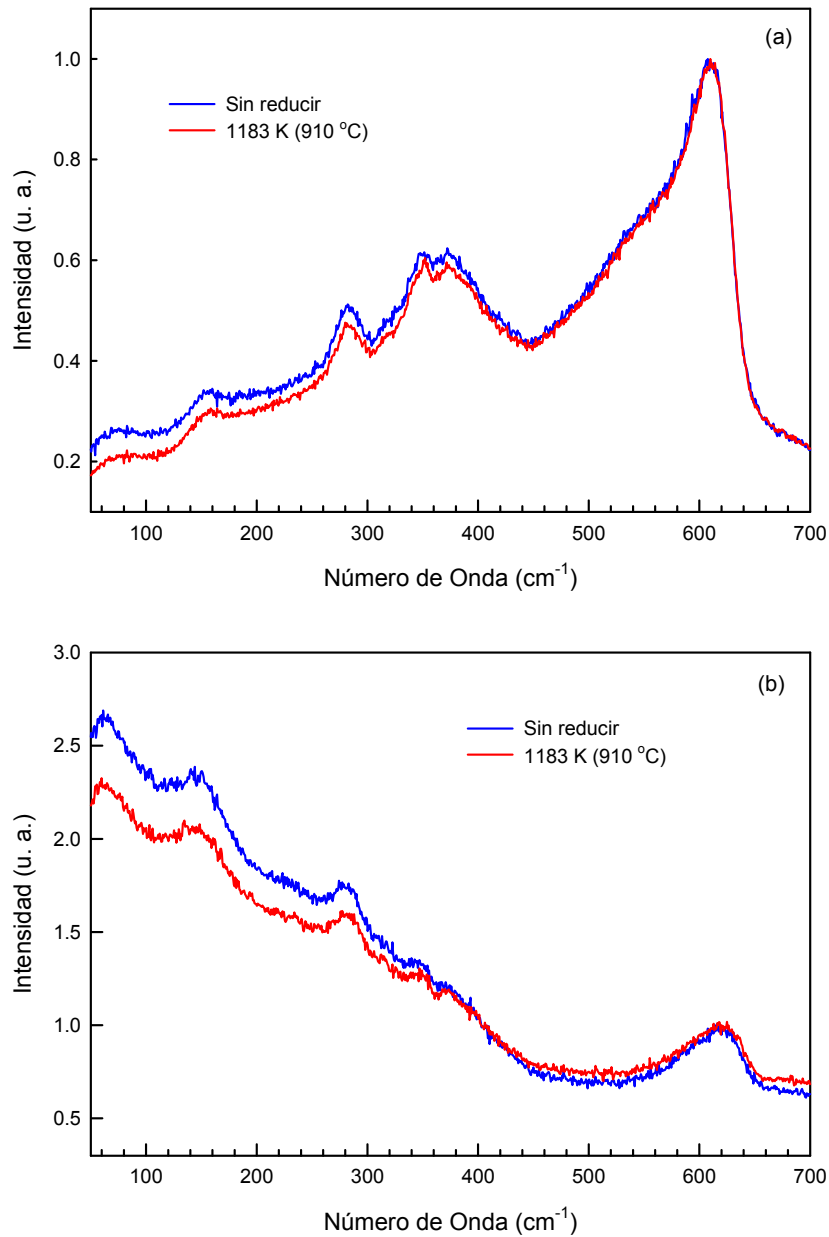
La tercera serie YSZ-Serie 3 consiste de una muestra de referencia y tres muestras cuyos tratamientos térmicos se realizan manteniendo el tiempo de reducción constante y variando la temperatura. Similar a lo que ocurre con la Serie 1 y la Serie 2, los cristales adquieren coloración aunque no es tan pronunciada debido a que el tiempo de reducción es pequeño, como se ha mencionado anteriormente.

Las Figuras 7.11 y 7.12 muestran los cambios en la dispersión Raman para los cristales reducidos por 5 minutos a 1183 K y 1313 K, respectivamente, para ambas simetrías,  $T_{2g}$  y  $A_{1g} + E_g$ . Observamos que la frecuencia y el ancho de la banda normalizada centrada en  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  prácticamente no sufre cambios después de la termo reducción, similar a lo ocurrido en la Serie 1 y la Serie 2.

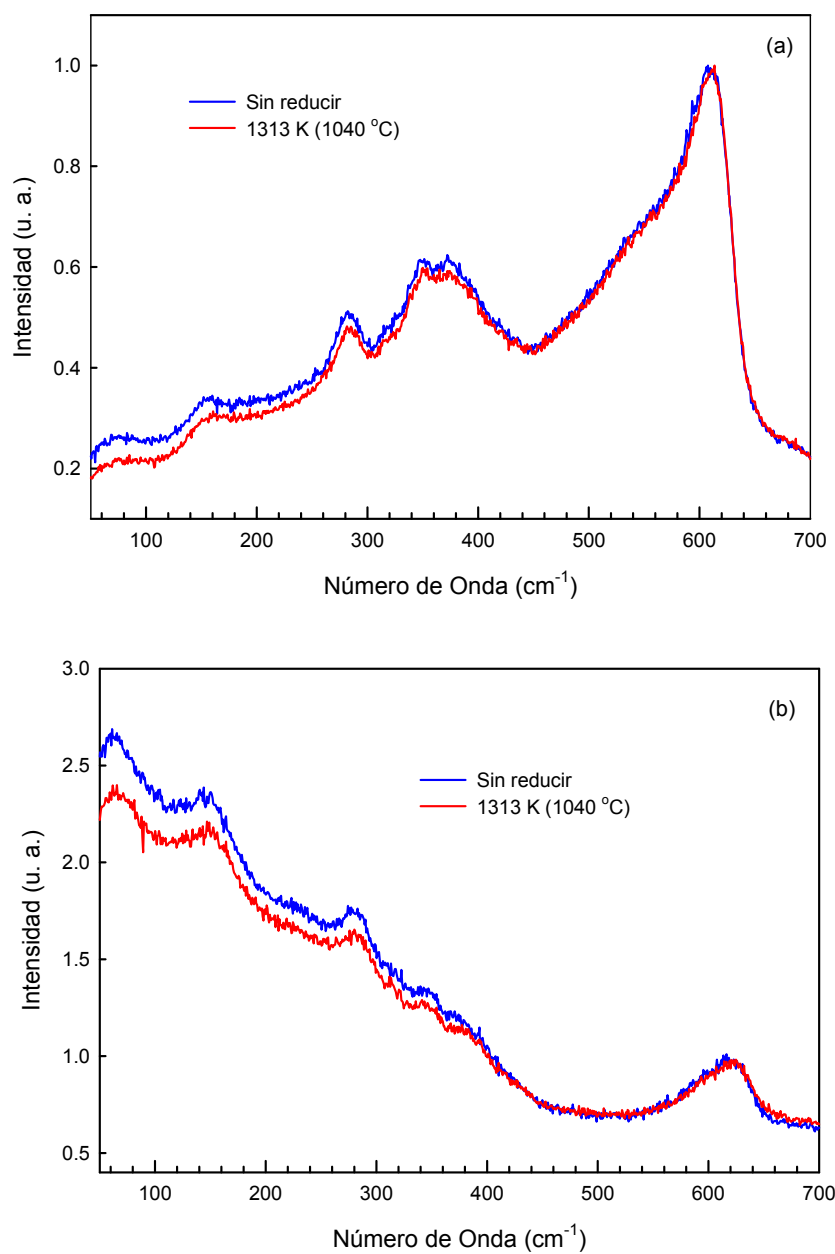
Por otro lado, se observa una leve disminución en la intensidad Raman para frecuencias por debajo de los  $500\text{ cm}^{-1}$  en ambas muestras, ver figuras 7.11 y 7.12. Sin embargo, el espectro de dispersión Raman para la muestra termo reducida a 1363 K no refleja ninguna diferencia con respecto a la muestra sin tratar. Estos posibles cambios en el orden de la red cristalina podrían explicar la



oscilación de los valores promedios de frecuencias vibracionales,  $\bar{\omega}_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de los centros luminiscentes observado en el capítulo 5.



**Figura 7.11** Comparación entre el espectro Raman de la muestra sin reducir con la muestra reducida a 1183 K (910 °C), para la configuración (a)  $Z(XY)Z$ , y la configuración  $Z(XX)Z$ . YSZ-Serie 3.

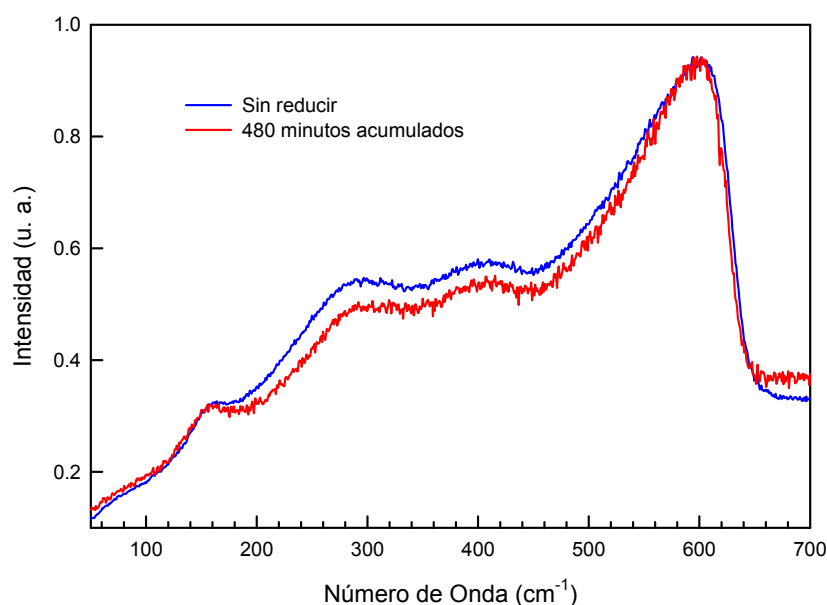


**Figura 7.12** Comparación entre el espectro Raman de la muestra sin reducir con la muestra reducida a 1313 K (1040 °C), para la configuración (a) Z(XX)Z, y la configuración Z(XX)Z. YSZ-Serie 3.

### 7.3.3 Tratamientos de Reducción Acumulativos para CaSZ

Como se ha mencionado anteriormente, los cristales se sometieron a tratamientos térmicos reductores acumulativos a una temperatura fija de 1343 K y con diferentes periodos de tiempo. La muestra C1 es característica de tratamientos acumulativos con pequeños periodos de tiempo, mientras que la muestras C2 es típica de tratamientos acumulativos con largos periodos de tiempo, ver Tabla 4.1.

En la Figura 7.13 se muestran los espectros de dispersión Raman no polarizados para la muestra sin reducir y la muestra C2. Se aprecia una clara disminución en la actividad Raman por debajo de los  $500\text{ cm}^{-1}$ , similar a lo observado en la muestra de con un fuerte tratamiento reductor de la Serie 2 de YSZ.



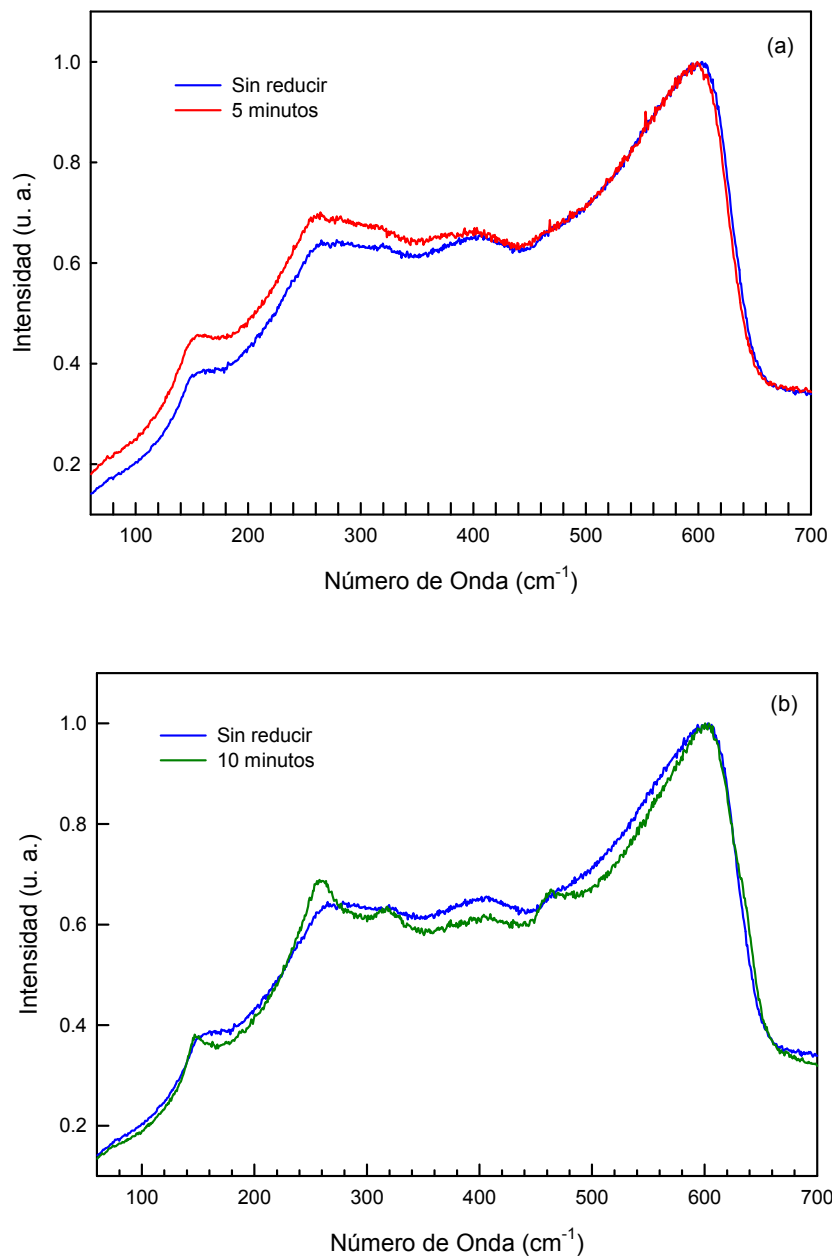
**Figura 7.13 Comparación entre los espectros Raman no polarizados de la muestra sin reducir y la reducida C2. CaSZ-Serie 1.**

Esta baja en la dispersión Raman es indicativa de un aumento en el orden del cristal reducido. Estos resultados son consistentes con una distribución no al azar de las vacantes generadas por la coloración, produciendo la superposición de secuencias periódicas por dominio lo que aumenta la longitud de coherencia de los fonones, reduciendo así la actividad del modo acústico (Morell, Katiyar, Torres, Paje, & Llopis, 1997) (Torres, Llopis, Pérez, Morell, & Katiyar, 1999) (Torres, Paje, Llopis, Morell, & Katiyar, 1997).

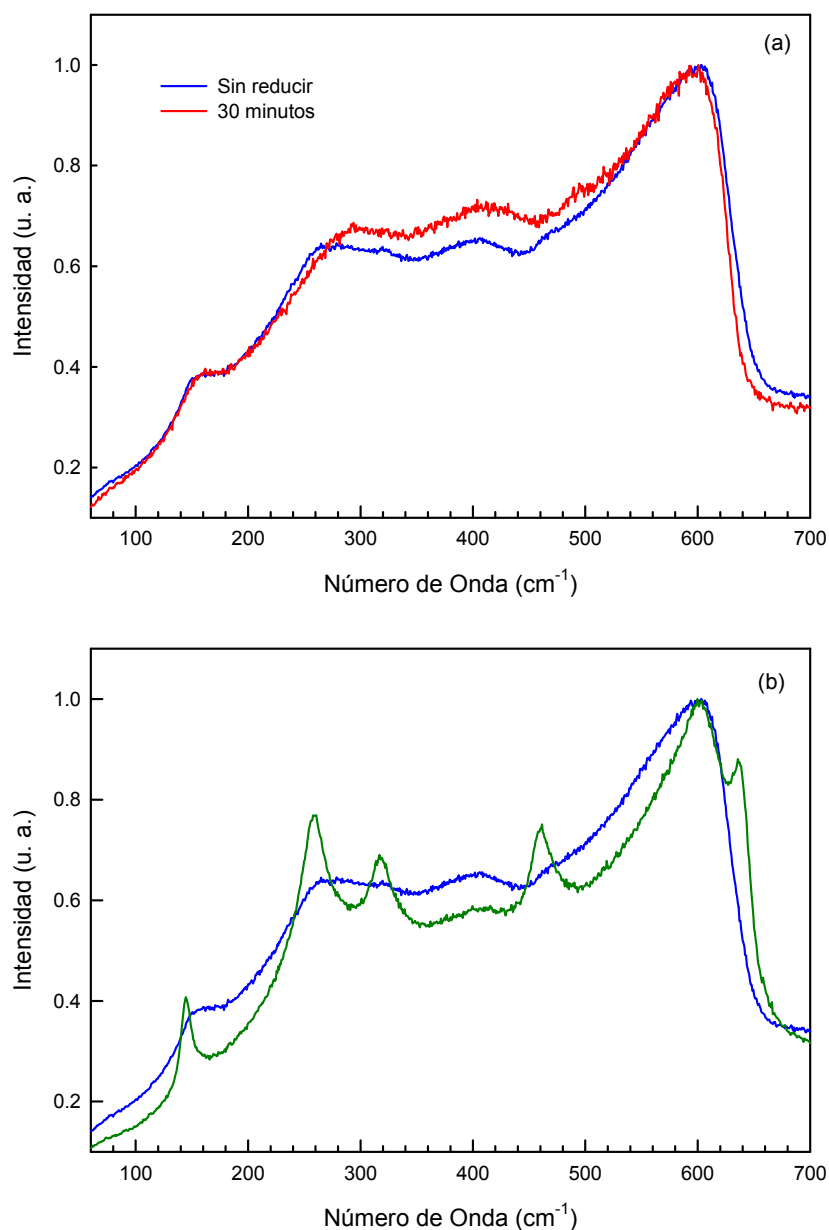
#### **7.3.4 Tratamientos de Reducción Isotérmicos No-acumulativos para CaSZ**

La serie CaSZ-Serie 1 se compone de una muestra de referencia y cuatro muestras monocristalinas que se sometieron a un solo tratamiento reductor a 1313 K (1040 °C) con distintos tiempos. Como se ha mencionado anteriormente, el tratamiento aumenta la concentración de vacantes de oxígeno y produce una coloración con una tonalidad que varía desde amarillo pálido hasta marrón. Es importante mencionar que la ventaja de tener los estados reducidos congelados a temperatura ambiente es que los efectos inarmónicos y de expansión térmica son equivalentes en las distintas muestras, dejando sólo los cambios estructurales como candidatos para explicar las diferencias que se observan en los espectros.

Las Figuras 7.14 y 7.15 muestran los espectros Raman no polarizados para los cristales reducidos de esta serie. Como se mencionó anteriormente, la excitación se realizó mediante el haz de un laser con diferentes longitudes de onda para descartar cualquier efecto de luminiscencia en las medidas. En términos generales, observamos unos cambios importantes en la estructura cristalina que discutiremos a continuación.



**Figura 7.14 Comparación entre los espectros Raman no polarizados de la muestra sin reducir y la reducida por (a) 5 minutos, y (b) 10 minutos. CaSZ-Serie 1.**



**Figura 7.15 Comparación entre los espectros Raman no polarizados de la muestra sin reducir y la reducida por (a) 30 minutos, y (b) 100 minutos. CaSZ-Serie 1.**

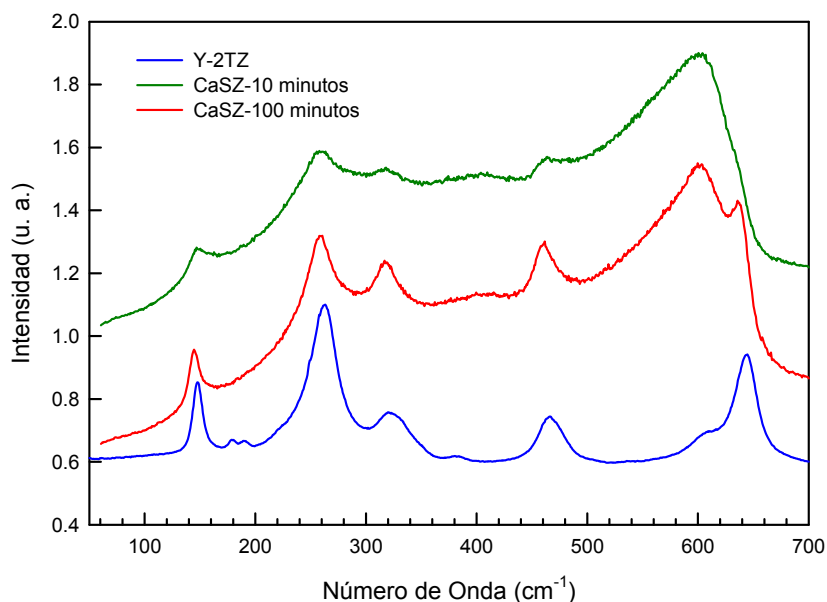
Para el caso del cristal termo reducido por 5 minutos (C1-2), la dispersión Raman muestra un aumento por debajo de los  $500\text{ cm}^{-1}$ , contrario a lo que habíamos observado en las muestras de CaSZ con tratamientos reductores acumulativos, indicando un aumento del desorden en la red cristalina, ver Figura 7.14 (a). Es importante recordar que las muestras de la serie CaSZ-Serie 1 adquirieron una coloración menos profunda que las muestras con largos períodos de cocción, cuyos espectros discutimos en la sección anterior. Sin embargo, para el siguiente tratamiento reductivo de 10 minutos (C1-3), el cristal no solo disminuye su actividad Raman en todo el espectro sino que muestra trazos de bandas de la fase tetragonal por debajo de los  $300\text{ cm}^{-1}$ , ver Figura 7.14 (b).

El espectro de la muestra cristalina termo reducida durante 30 minutos (C1-4) vuelve a mostrar un aumento en su actividad Raman aunque en esta ocasión dentro del intervalo comprendido entre  $300$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, la dispersión Raman del cristal reducido durante 100 minutos muestra una significativa disminución en su actividad junto con la aparición de al menos cinco de las bandas características de la fase tetragonal, ver Figura 7.15 (b).

En la Figura 7.16 se han dibujado los espectros de la muestra C1-3 y C1-5 junto con el espectro de Y-2TZ, típico de circonita estabilizada en fase tetragonal. Observamos una importante correspondencia entre las bandas surgidas por el termo reducción en los cristales estabilizados con calcia y las bandas de la fase tetragonal, indicando un aumento del orden en el retículo cristalino.

Estos resultados, junto con los observados para las series de tratamientos reductores anteriores, nos permiten establecer que la oscilación de los valores promedios de frecuencias vibracionales,  $\bar{\omega}_v$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , de los centros luminiscentes obtenidos por el método de momentos responden al

aumento o disminución del orden en la red cristalina como consecuencia de la reducción.



**Figura 7.15 Comparación entre los espectros Raman no polarizados de la muestra estabilizada en fase tetragonal Y-2TZ, la muestra CaSZ reducida por 10 minutos, y la muestra CaSZ reducida por 100 minutos.**

## 7.4 Discusión de Resultados

Los espectros de dispersión Raman de los monocristales de  $\text{ZrO}_2$  estabilizados completamente en fase cúbica con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ , se caracterizan por perfiles anchos indicativos del desorden que existe en la subred de oxígeno luego de la sustitución parcial de cationes de  $\text{Zr}^{+4}$  por cationes de  $\text{Y}^{+3}$  o  $\text{Ca}^{+2}$  y la consecuente aparición de vacantes de oxígeno. En ambos tipos de cristales, YSZ y CaSZ, se observa la banda ancha asimétrica centrada en  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  constituida principalmente por modos  $T_{2g}$ , provenientes del movimiento fuera de fase de los dos subretículos de oxígenos con respecto a la subred catiónica.



Debido a la pérdida de simetría traslacional surgida por el desorden de masa introducido por los cationes dopantes y las vacantes de oxígeno, es generalmente aceptada la naturaleza del espectro Raman de los FSZ como una densidad de estados de fonones (“phonon density of states”) (Shuker & Gammon, 1970) (Cai, Raptis, Raptis, & Anastassakis, 1995) (G. Morell, 1997) (Shigame & Yoshida, 1987) (Keramidas & White, 1973) (Yashima, Ohtake, Kakihana, Arashi, & Yoshimura, 1993) (A. Feinberg, 1981).

Sin embargo, la comparación entre los espectros de dispersión Raman no polarizados de ambas muestras sin reducir, YSZ y CaSZ, refleja un mayor desorden en los cristales estabilizados con calcio. Esta interpretación se apoya en dos observaciones fundamentales, el incremento en la semianchura de la banda  $T_{2g}$  y el aumento en la intensidad de la actividad Raman por debajo de los  $500\text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla 7.1 se presentan los valores de la posición y la semianchura de la banda  $T_{2g}$  para ambos tipos de muestra. Observamos que la semianchura de la banda para CaSZ es mucho mayor, consistente con el hecho de que calcio causa más desorden en el retículo cristalino que itrio, por ser más diferente en masa y peso.

**Taba 7.1 Frecuencia y semianchura de la banda  $T_{2g}$  en el espectro Raman no polarizado a temperatura ambiente.**

Muestra FSZ	$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Gamma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
YSZ	$614.3 \pm 1.1$	$56.7 \pm 2.4$
CaSZ	$598.5 \pm 1.1$	$74.5 \pm 2.6$

Es importante recordar que el *Modelo de Coordenadas Configuracionales* con modificaciones cuánticas, utilizado en los capítulos anteriores para analizar las bandas de luminiscencia, establece que existe un acoplamiento entre los

estados electrónicos de los defectos y las excitaciones vibracionales de la red. Por lo tanto, en una transición óptica ocurre absorción sobre un intervalo de energías correspondientes a los niveles de energía vibracionales asociados con cada uno de los niveles electrónicos involucrados en la transición. De hecho, el modelo utilizado para estudiar la evolución de la semianchura de las bandas de emisión de las muestras cristalinas, generaliza el modelo de coordenada configuracional con acoplamiento lineal a un modelo multimodo de acoplamiento lineal, en donde  $\omega_0$  es el valor promedio de frecuencias dentro del intervalo de frecuencias vibracionales (Bartram & Charpie, 1986) (O'Rourke, 1953).

En la Tabla 7.2 se presentan los valores de  $\hbar\omega_0$  para ambos tipos de cristales sin reducir. Observamos que todos los valores de las frecuencias se encuentran dentro del intervalo de los modos ópticos comprendido entre 300 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla 7.2 Resultados del valor promedio de frecuencias dentro del intervalo de frecuencias vibracionales para los monocristales FSZ sin reducir.**

	YSZ	CaSZ
Banda Roja Centro- $F_{AA}$ (Y- $V_0$ -Y)	0,055 eV (444 $\text{cm}^{-1}$ )	0,052 eV (419 $\text{cm}^{-1}$ )
Banda Amarillo-Naranja Centro $F_A$ (Y- $V_0$ -Zr)	0,081 eV (653 $\text{cm}^{-1}$ )	0,072 eV (581 $\text{cm}^{-1}$ )
Banda Azul Centro-F (Zr- $V_0$ -Zr)	0,068 eV (548 $\text{cm}^{-1}$ )	0,068 eV (548 $\text{cm}^{-1}$ )

Estos resultados son consistentes con el modelo de coordenadas configuracionales en el que supone que el acoplamiento entre el electrón del centro-F y la red es “vía” los modos ópticos debido a que estos modos de vibración dan lugar a una significativa polarización de red (Huang & Rhys, 1950) (Shulman & Compton, Color Centers in Solids, 1962) .

El efecto de la termo reducción sobre la estructura cristalina de las muestras lo podemos dividir en términos generales en dos partes dependiendo de la coloración adquirida después del proceso de cocción. Para el caso de

tratamientos de reducción fuertes (más de 100 minutos a 1040 °C o más de 10 minutos a 1090 °C), la actividad Raman por debajo de 500 cm<sup>-1</sup> disminuye en ambos cristales, YSZ y CaSZ.

Esta disminución en la intensidad de los modos acústicos, asociados con el movimiento en fase del subretículo aniónico con el catiónico, indica un aumento en el orden la red cristalina. Entendemos que esto se debe a que las vacantes de oxígeno no están generadas al azar, produciendo una superposición de secuencias periódicas por dominios que reduce la longitud de coherencia de los fonones. Por otro lado, la ausencia de cambios espectrales significativos en la región LO confirma los resultados por el grupo de Liu et al (Liu, Perry, Feinberg, & Currat, 1987) que indican que la deformación estática del subretículo de oxígeno debido a las vacantes es independiente de la temperatura hasta por lo menos 1700 K en el vacío.

Para el caso de tratamientos de reducción menos fuertes (menos de 100 minutos a 1040 °C o menos de 10 minutos a 1090 °C), se observa una oscilación en los valores promedio de frecuencias,  $\hbar\omega_0$ , y el parámetro Huang-Rhys,  $S_0$ , que la podemos asociar al ordenamiento y desorden de la red cristalina, según se observa en la actividad Raman. Esta oscilación es más significativa en las muestras termo reducidas de CaSZ, en cuyos espectros se observa en ocasiones la aparición de bandas asociadas con la fase tetragonal.

## 7.5 Bibliografía

- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 6518.
- Azzoni, C. B., Bolis, L., Paleari, A., Samoggia, G., & Scardina, F. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 15942.
- Bartram, R. H., & Charpie, J. C. (1986). *Phys. Rev B*, 34, 2741.
- Ben-Michael, R., Tannhauser, D. S., & Genossar, J. (1991). *Phys. Rev. B*, 43, 7395.
- Cai, J., Raptis, C., Raptis, Y. S., & Anastassakis, E. (1993). *Appl. Phys. Lett.*, 62, 2781.
- Cai, J., Raptis, C., Raptis, Y. S., & Anastassakis, E. (1995). *Physical Rev. B*, 51, 201.
- Feinberg, A., & Perry, C. H. (1981). *J. Phys. Chem. Solids*, 42, 513.
- Ferraro, J., & Nakamoto, K. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press Inc.
- Green, D. J., Hannink, R. H., & Swain, M. V. (1984). *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Ratón: CRC Press Inc.
- Hirata, T., Asari, E., & Kitajima, M. (1994). *J. of Solid State Chem.*, 110, 201.
- Huang, K., & Rhys, A. (1950). *Proc. Roy. Soc. A*. 204, 406.
- Ishigame, M., & Sakurai, T. (1977). *J. of the Amer. Ceram. Soc.*, 60, 367.
- Keramidas, V. G., & White, W. B. (1973). *J. Phys. Chem. Solids*. 34, 1873.
- Kontoyannis, C. G., & Orkoula, M. (1994). *J. of Material Science*, 29, 5316.
- Liu, D. W., Perry, C. H., & Ingel, R. P. (1988). *J. Appl. Phys.*, 64, 1413.
- Liu, D. W., Perry, C. H., Feinberg, A. A., & Currat, R. (1987). *Phys. Rev. B*, 36, 9212.

- Morell, G., Katiyar, R. S., Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1997). *J. Appl. Phys.*, **81**(6), 2830.
- O'Rourke, R. C. (1953). *Phys. Rev.*, **91**, 265.
- Perry, C., Liu, D., & Ingel, R. (1985). *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68**, 184.
- Pomfret, M. B., Stoltz, C., Varughese, B., & Walker, R. A. (2005). *Anal. Chem.*, **77**, 1791.
- Savoini, B., Ballesteros, C., Muñoz Santiuste, J. E., & González, R. (1998). *Phys. Rev. B* **57**, 57, 13439.
- Shigame, M., & Yoshida, E. (1987). *Solid State Ionics*, **23**, 211.
- Shuker, R., & Gammon, R. W. (1970). *Phys. Rev. Letter*, **25**, 222.
- Shulman, J. H., & Compton, W. D. (1962). *Color Centers in Solids*. Pergamon Press Inc.
- Torres, D. I., Llopis, J., Pérez, W., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1999). *J. of Luminescence*, **83-84**, 481.
- Torres, D. I., Paje, S. E., Llopis, J., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1997). *J. of Luminescence*, **72-74**, 724.
- Washman, E. D., Jiang, N., Frank, C. W., Mason, D. M., & Stevenson, D. A. (1990). *Appl. Phys. A*, **50**, 545.
- Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana, M., Arashi, H., & Yoshimura, M. (1993). *J. Appl. Phys.*, **74**, 12.
- Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana, M., Arashi, H., & Yoshimura, M. (1996). *J. Phys. chem Solids*, **57**(1), 17.

“Finis coronat opus”

## **PARTE III**

## **CONCLUSIONES**

Se han utilizado las técnicas de fotoluminiscencia, absorción óptica y dispersión Raman para estudiar los cristales de circona estabilizados en fase cúbica con  $Y_2O_3$  y CaO termoreducidos y sin reducir. El espectro de emisión de ambos tipos de cristales sin tratar, YSZ y CaSZ, se descompuso en tres bandas; que llamamos banda roja, banda amarillo-naranja y banda azul. Los resultados obtenidos del método de momentos y de las curvas configuracionales indican que cada una estas bandas, responsables de la luminiscencia, se pueden asociar a complejos distintos, centro- $F_{AA}$ , centro- $F_A$  y centro-F respectivamente. Por otro lado, los espectros de dispersión Raman de YSZ y CaSZ sin reducir, se caracterizan por perfiles anchos indicativos del desorden que existe en la subred de oxígeno. Las diferencias observadas entre los dos tipos de cristales (YSZ y CaSZ) en los espectros de emisión, excitación y la dispersión Raman son consistentes con la diferencia en masa del catión dopante y con los diferentes % molares utilizados durante el proceso de estabilización.

La termo-reducción en ambos tipos de monocristales, YSZ y CaSZ, produce una coloración que varía desde amarillo pálido hasta marrón oscuro asociada a una banda de absorción centrada en  $\sim 365$  nm. El borde de absorción y el máximo de excitación se mueven hacia menores longitudes de onda (mayores energías) para tiempos de reducción mayores a 10 minutos y/o temperaturas de reducción mayores a  $1090^\circ C$ , además de observarse una disminución en la actividad Raman por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$ . El análisis mediante el método de momentos, las curvas configuracionales, y el estudio de los espectros de absorción y de dispersión Raman indican que para ambos tipos de muestras termo-reducidas, YSZ y CaSZ, se ha producido una cantidad baja de vacantes de oxígeno, que estas vacantes no están generadas al azar y se asocian preferentemente con iones de circona formando centros-T estables.

Se presenta a continuación una lista de las publicaciones y los congresos en los que se ha presentado este trabajo.

- Torres, D. I., Llopis, J. (2011). CORALS 2011. *Conference on Microraman and Luminescence in Earth and Space Science*. Madrid (Spain)
- Torres, D. I., & Llopis, J. (2009). *Elsevier, Superlattices and Microstructures*, 45, 482.
- Torres, D. I. (2008). *MRS Fall Meeting, Structure/Property Relationships in Fluorite-Derivative Compounds*. Boston (USA).
- Torres, D. I., Llopis, J., Pérez, W., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1999). *J. of Luminescence*, 83-84, 481.
- Torres, D. I. Llopis, J., Pérez, W., Morell, G. & Katiyar, R. S. (1999). *12th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids*. Puerto Rico (USA).
- Torres, D. I., Paje, S. E., Llopis, J., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1997). *J. of Luminescence*, 72-74, 724.
- Morell, G., Katiyar, R. S., Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1997). *J. Appl. Phys.*, 81(6), 2830.
- Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1995). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 34(5-6), 395.
- Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1995). *European Ceramic Society, Fourth Conference* 3, 421.



## BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- Aleksandrov, V. I., Batygov, S. K., Vishnyakova, M. A., Voron'ko, Y. K., Kalabukhova, V. F., Lavrishchev, S. V., y otros. (1984). *Sov. Phys. Solid State*, 26, 799.
- Aleksandrov, V. I., Vishnyakova, M. A., Viotsitskii, V. P., Voronko, Y. K., Danilov, A. A., Lomonova, E. E., y otros. (1989). *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 66(4), 548.
- Anderson, A. (1971). *The Raman Effect*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 6518.
- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 6518.
- Azzoni, C. B., & Paleari, A. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 9333.
- Azzoni, C. B., Bolis, L., Paleari, A., Samoggia, G., & Scardina, F. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 15942.
- Bartram, R. H., & Charpie, J. C. (1986). *Phys. Rev B*, 34, 2741.
- Bastin, J. A., Mitchell, E. W., & Whitehouse, J. (1959). *British journal of Applied Physics*, 10, 412.
- Batygov, S. K., Vashchenko, V. I., Kudryavtsev, S. V., Klimkovich, I. M., & Lomonova, E. E. (1988). *Sov. Phys. Solid State*, 30, 378.
- Ben-Michael, R., Tannhauser, D. S., & Genossar, J. (1991). *Phys. Rev. B*, 43, 7395.
- Bisson, J., Fournier, D., Poulain, M., Lavigne, O., & Mével, R. (2000). *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1993.
- Bogicev, A., Wolverton, C., Crosbie, G. M., & Stechel, E. B. (2001). *Phys. Rev. B*, 64, 014106.
- Bogicevic, A., & Wolverton, C. (2001). *Europhys. Lett.*, 56, 393.
- Bogicevic, A., & Wolverton, C. (2003). *Phys. Rev. B*, 67, 024106.
- Bonola, C., Camagni, P., Chiodelli, P., & Samoggia, G. (1991). *Rad. Eff. Def. Solids*, 119.
- Brown, C. (1967). *The Physics of Solids*. New York: Benjamin.
- Buchanan, R. C., & Pope, S. (1983). *J. Electrochem. Soc.*, 130(4), 862.
- Buchanan, R. C., & Pope, S. (1983). *J. Electrochem. Soc.*, 130, 962.
- Cai, J., Raptis, C., Raptis, Y. S., & Anastassakis, E. (1993). *Appl. Phys. Lett.*, 62, 2781.
- Cai, J., Raptis, C., Raptis, Y. S., & Anastassakis, E. (1995). *Physical Rev. B*, 51, 201.
- Camagni, P., Galinetto, P., & Samaggia, G. (1992). *Sol. State Comm.*, 83(11), 943.
- Catlow, C. R., Chadwick, A. W., Greaves, N. G., & Moroney, L. M. (1986). *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 272.
- Choi, S. I., & Takeuchi, T. (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1474.
- Cole, M., Catlow, C. R., & Dragun, J. P. (1990). *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 507.
- Den Hartog, H. W. (1969). Tesis Doctoral. Groningen University.
- Dexter, D. L. (1956). *Phys. Rev B*, 48, 101.
- Duwez, P., Odell, F., & Brown, F. H. (1952). *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 107.

- Etsell, T. H., & Flengas, S. N. (1970). *Chem. Rev.*, 70, 339.
- Feinberg, A., & Perry, C. H. (1981). *J. Phys. Chem. Solids*, 42, 513.
- Ferraro, J., & Nakamoto, K. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press Inc.
- Fevre, M., Finel, A., & Caudron, R. (2005). *Phys. Rev. B*, 72, 104117.
- Fox, M. (2004). *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press.
- Frey, F., Boysen, H., & Vogt, T. (1990). *Acta Crystallogr. B*, 46, 724.
- Galinetto, P., Camagni, P., & Samoggia, G. (1992). *Sol. State Comm.*, 83, 943.
- Garvie, R. C., Hannink, R. H., & Pascoe, R. T. (1975). *Nature (London)*, 258, 703.
- Gennard, S., Corà, F., & Catlow, C. R. (1999). *J. Phys. Chem.*, 103(10), 158.
- Giesecke, P., Von der Osten, W., & Röder, U. (1972). *Phys. Status Solidi B*, 51, 723.
- Goff, J. P., Hayes, W., Hull, S., Hutchings, M. T., & Clausen, K. N. (1999). *Phys. Rev B*, 59(14), 202.
- Green, D. J., Hannink, R. H., & Swain, M. V. (1984). *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Ratón: CRC Press Inc.
- Gribkovskii, B. I., & Stepanov, V. P. (1968). *Theory of Luminescence*. New York, London, Paris: Gordon and Breach Science Publishers.
- Guerney, R. W., & Mott, N. F. (1939). *Trans. Faraday Soc.*, 35, 69.
- Henderson, B., & Imbush, C. F. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford Science Publications.
- Henderson, B., & Wert, J. E. (1977). *Defects in the Alkaline Earth Oxides*. Taylor & Francis LTD.
- Hirata, T., Asari, E., & Kitajima, M. (1994). *J. of Solid State Chem.*, 110, 201.
- Huang, K., & Rhys, A. (1950). *Proc. Roy. Soc. A*, 204, 406.
- Ishigame, M., & Sakurai, T. (1977). *J. of the Amer. Ceram. Soc.*, 60, 367.
- Kelly, C. S. (1979). *Phys. Rev. B*, 20, 5084.
- Keramidas, V. G., & White, W. B. (1973). *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1873.
- Kontoyannis, C. G., & Orkoulas, M. (1994). *J. of Material Science*, 29, 5316.
- Koshek, G. (1993). *J. Microsc.*, 171, 223.
- Kröger, F. A. (1948). *Some Aspects of the Luminescence in Solids*. Elsevier Publishing.
- Lax, M. (1952). *J. Chem. Phys.*, 20, 1752.
- Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1993). *Phys. Rev. B*, 48(10), 074.
- Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1993). *Phys. Rev. B*, 48, 10063.
- Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1993). *Phys. Rev. B*, 48(10), 074.
- Li, P., Chen, I.-W., & Penner-Hahn, J. E. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 118.
- Li, X., & Hafskjold, B. (1995). *J. Phys.: Condens. Matter*, 7, 1255.
- Liu, D. W., Perry, C. H., & Ingel, R. P. (1988). *J. Appl. Phys.*, 64, 1413.
- Liu, D. W., Perry, C. H., Feinberg, A. A., & Currat, R. (1987). *Phys. Rev. B*, 36, 9212.
- Llopis, J. (1990). *Phys. Stat. Sol. (a)*, 119, 661.
- Lu, G., Miura, N., & Yamazoe, N. (1997). *J. Mater. Chem*, 7, 1445.
- Marfunin, A. S. (1979). *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlin Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Markham, J. J. (1959). *Rev. Mod. Phys.*, 31, 956.

- Martínez, J., Jiménez, M., Domínguez, A., & Marquéz, R. (1991). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 30, 4.
- McCullough, J. D., & Trueblood, K. N. (1959). *Acta Crystallogr.*, 12, 507.
- Merino, R. I., Orera, V. M., Lomonova, E. E., & Batygov, S. K. (1995). *Phys. Rev. B*, 52, 6150.
- Meyer, H. J. (1955). *Physica*, 21, 253.
- Morell, G., Katiyar, R. S., Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1997). *J. Appl. Phys.*, 81(6), 2830.
- Morikawa, H., Shumizugawa, Y., Marumo, F., Harasawa, T., Ikawa, H., Tohji, K., y otros. (1988). *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 96, 253.
- Mott, N. F. (1938). *Proc. R. Soc. London A*, 167, 384.
- Nagle, D., PaiVerneker, V. R., Petelin, A. N., & Groff, G. (1989). *Mat. Res. Bull.*, 24, 619.
- Nazarewicz, W., Rolland, P., Da Silva, E., & Balkanski, M. (1962). *Applied Optics*, 1, 3.
- O'Rourke, R. C. (1953). *Phys. Rev.*, 91, 265.
- Orera, V. M., Merino, R. I., Chen, Y., Cases, R., & Alonso, P. J. (1990). *Phys. Rev B* 42, 42, 9782.
- Ostanin, S., Craven, A. J., McComb, D. W., Vlachos, D., Alavi, A., Paxton, A. T., y otros. (2002). *Phys. Rev. B* 65, 65, 2241109.
- Otha, M., Wigmore, J. K., Nobugai, K., & Miyasato, J. (2002). *Phys. Rev. B*, 65, 174108.
- Paiverneker, V., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). *Phys. Rev. B*, 40, 8555.
- Paje, S. E., & and Llopis, J. (1994). *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 671.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1992). *Appl. Phys. A*, 55, 523.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1993). *Appl. Phys. A*, 57, 225.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1994). *Appl. Phys. A*, 59, 569.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1994). *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 671.
- Paje, S. E., & Llopis, J. (1996). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, 442.
- Paje, S. E., García, M. A., Llopis, J., Saavedra, M. J., & Parada, C. (1995). *Phys. Stat. Sol. (a)*, 148, K45.
- Pankove, J. I. (1975). *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc.
- Perry, C., Liu, D., & Ingel, R. (1985). *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68, 184.
- Petrick, N. G., Taylor, D. P., & Orlando, T. M. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85, 6770.
- Petrik, N. G., & Taylor, D. P. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85(9), 6770.
- Petrik, N. G., Taylor, D. P., & Orlando, T. M. (1999). *J. Appl. Phys.*, 85(9), 6770.
- Pomfret, M. B., Stoltz, C., Varughese, B., & Walker, R. A. (2005). *Anal. Chem.*, 77, 1791.
- Pryce, M. H. (1966). *Phonons*. R. W. H. Stevenson.
- Ray, S. P., Stubican, V. S., & Cox, D. E. (1980). *Mater. Res. Bull.*, 15, 1019.
- Roth, W. L., Wong, R., Goldman, A. I., Canova, E., Kao, Y. H., & Dunn, B. (1986). *Solid State Ionics*, 18-19, 1115.
- Ruff, O., & Ebert, F. (1929). *Z. Anorg. Allg. chem.*, 180, 19.
- Ruff, O., Ebert, F., & and Brown, F. H. (1929). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 180, 215.

- Ryskewitch, E. (1960). *Oxide Ceramics*. New York: Academic Press.
- Sakib Khan, M., Saiful Islam, M., & Bates, D. R. (1998). *J. Mater. Chem.*, **8**, 2299.
- Savoini, B., Ballesteros, C., Muñoz Santiuste, J. E., & González, R. (1998). *Phys. Rev. B* **57**, 57, 13439.
- Schön, M. (1948). *Ann. Physik [6]*, **3**, 343.
- Scott, H. G. (1975). *J. Mater. Sci.*, **10**, 1527.
- Scott, H. G. (1977). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **33**, 281.
- Seitz, F. (1939). *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 79.
- Shigame, M., & Yoshida, E. (1987). *Solid State Ionics*, **23**, 211.
- Shimojo, F., Okabe, T., Tachibana, F., Kobayashi, M., & Okazaki, H. (1992). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2848.
- Shuker, R., & Gammon, R. W. (1970). *Phys. Rev. Letter*, **25**, 222.
- Shulman, J. H., & Compton, W. D. (1962). *Color Centers in Solids*. Pergamon Press Inc.
- Silsbee, R. H. (1956). *Phys. Rev B*, **103**, 1637.
- Smith, D. K., & Newkirk, H. W. (1965). *Acta Crystallogr.*, **18**, 983.
- Stapper, G., Bernasconi, M., Nicoloso, N., & Parrinello, M. (1999). *Phys. Rev. B*, **59**, 797.
- Steel, D., & Fender, B. E. (1974). *J. Phys. C*, **7**, 1.
- Stubican, V. S., & Ray, S. P. (1977). *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 534.
- Stubican, V. S., Hellmann, J. R., & Ray, S. P. (1982). *Mater. Sci. Monogr.*, **10**, 257.
- Teufer, G. (1962). *Acta Crystallogr.*, **15**, 1187.
- Thorp, J. S., & Buckley, H. P. (1973). *J. Mater. Sci.*, **8**, 1401.
- Torres, D. I., & Llopis, J. (2009). *Elsevier, Superlattices and Microstructures*, **45**, 482.
- Torres, D. I., Llopis, J., Pérez, W., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1999). *J. of Luminescence*, **83-84**, 481.
- Torres, D. I., Paje, S. E., Llopis, J., Morell, G., & Katiyar, R. S. (1997). *J. of Luminescence*, **72-74**, 724.
- Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1995). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **34(5-6)**, 395.
- Torres, D., Paje, S. E., & Llopis, J. (1995). *Fourth Euro Ceramics*, **3**, 421.
- Tuilier, M. H., Dexpert-Ghys, J., Dexpert, H., & Lagarde, P. (1987). *J. Solid State Chem.*, **69**, 153.
- Von Hippel, A. (1936). *Z. Physik*, **101**, 680.
- Washman, E. D., Jiang, N., Frank, C. W., Mason, D. M., & Stevenson, D. A. (1990). *Appl. Phys. A*, **50**, 545.
- Weissman, Y., & Jortner, J. (1978). *Philos. Mag. B*, **37**, 24.
- Williams, F. E., & Hebb, M. H. (1951). *Phys. Rev.* **84**, **84**, 1181.
- Wood, D. L., & K., N. (1982). *Appl. Optics*, **21**, 2978.
- Wright, D. A., Thorp, J. S., Aypar, A., & Buckley, H. P. (1973). *J. Mater. Sci.*, **8**, 876.
- X.T. Zu, S. Z. (2007). *J. of Alloys and Compounds*, **429**, 25.

- Yashima, M., Hirose, T., Katamo, S., & Suzuki, Y. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 8018.
- Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana, M., Arashi, H., & Yoshimura, M. (1993). *J. Appl. Phys.*, 74, 12.
- Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana, M., Arashi, H., & Yoshimura, M. (1996). *J. Phys. chem Solids*, 57(1), 17.
- Zacate, M. O., Minervini, L., Bradfield, D. J., Grimes, R. W., & Sikafus, K. E. (2000). *Solid State Ionics*, 128, 243.
- Zu, X. T., Zhu, S., Wang, L. M., & Ewing, R. C. (2007). *J. of Alloys Comp.*, 25, 429.